

На правах рукописи

Черняк Михаил Юрьевич

**КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ В
ПРИСУТСТВИИ СПИРТОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Красноярск 2003

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Основными продуктами промышленных крупнотоннажных процессов химической переработки растительного сырья являются целлюлоза, ее производные, а так же продукты гидролиза карбогидратов древесины: моноуглеводы, этанол, фурфурол. Актуальной задачей является расширение ассортимента веществ, получаемых переработкой возобновляемого растительного сырья, прежде всего дорогостоящих малотоннажных продуктов.

Среди них – продукты кислотно-каталитической конверсии целлюлозы и других гексозных углеводов – леволиновая кислота (ЛК, 4-кетопентановая кислота) и 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), которые применяются для производства современных полимеров, в пищевой, парфюмерной и фармацевтической промышленности. Известные методы получения этих веществ из растительных углеводов требуют использования повышенных температур и характеризуются невысокими выходами конечных продуктов. В качестве исходного сырья для производства ЛК и 5-ГМФ можно использовать сахарозу, мировое производство которой превышает 130 млн. тонн в год.

Исследованию кинетики и механизма реакций образования 5-ГМФ и ЛК из индивидуальных углеводов в условиях конверсии при умеренных температурах посвящено значительное количество работ. В большинстве из них исследована реакция конверсии фруктозы в присутствии соляной кислоты, однако, имеется мало сведений об относительной каталитической активности различных кислот.

Введение в реакционную массу органических экстрагентов (алифатические спирты и др.) открывает новые возможности для повышения выхода 5-ГМФ и ЛК, которые могут удаляться из реакционной среды, не подвергаясь дальнейшим превращениям. Кроме того, экстракционное извлечение целевых продуктов из реакционной массы позволяет регенерировать катализатор и, следовательно, обеспечивает снижение расхода применяемой кислоты. Данные по влиянию органических экстрагентов на выход и состав продуктов кислотного гидролиза углеводов в литературе практически отсутствуют.

Связь темы с планами работы Института. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ ИХХТ СО РАН по темам «Разработка научных основ и исследование процессов каталитического превращения твердого органического сырья в химические продукты и углеродные материалы», «Разработка теоретических основ катализа и новых поколений катализаторов и каталитических процессов» программы фундаментальных исследований СО РАН, а также в рамках Федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники гражданского назначения (подпрограммы «Комплексное использование древесного сырья» и «Экологически безопасные и ресурсосберегающие процессы химии и химической технологии»).

Цели исследования. Работа посвящена изучению возможностей повышения выхода левоулиновой кислоты, 5-гидроксиметилфурола и расширения ассортимента их производных в процессе кислотно-каталитической конверсии углеводов при умеренных температурах и включает следующие задачи:

- ❖ установление кинетических закономерностей кислотно-каталитических реакций превращения глюкозы, фруктозы, сахарозы в левоулиновую кислоту, 5-гидроксиметилфурфурол и в их производные при умеренных температурах (98 – 105⁰С).
- ❖ разработка эффективных способов получения ЛК, основанных на каталитической конверсии углеводов при умеренных температурах.
- ❖ получение сведений о влиянии алифатических спиртов на выход и состав продуктов кислотно-каталитической конверсии глюкозы, фруктозы и сахарозы при умеренных температурах в статических условиях и в потоке экстрагента.
- ❖ разработка одностадийного способа получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфурола из углеводов.

Научная новизна. На основе выполненных кинетических исследований показано, что при постоянном значении функции кислотности Гаммета ($H^0 = -2,6$) каталитическая активность применяемых кислот в реакциях дегидратации углеводов понижается в ряду $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$. Выход левоулиновой кислоты из глюкозы возрастает линейно при увеличении H^0 от -3,00 до -1,76 и резко снижается при переходе от серной кислоты к фосфорной. Выход левоулиновой кислоты при такой кислотности среды определяется, в первую очередь, активностью воды, а не протона: снижение активности воды при уменьшении H^0 увеличивает вклад побочных маршрутов глубокой дегидратации углеводов. Установлены основные закономерности кислотно-каталитической конверсии углеводов (глюкоза, фруктоза, сахароза) в двухфазной системе вода – алифатический спирт при температурах 98 – 102⁰С. Основными продуктами в этих условиях являются соответствующие простые эфиры 5-ГМФ и сложные эфиры ЛК. Предложена кинетическая модель конверсии сахарозы в эфиры 5-ГМФ и ЛК в потоке бутанола.

Практическая значимость. Предложен новый способ получения левоулиновой кислоты из сахарозы в присутствии соляной кислоты. Разработана новая гомогенная регенерируемая каталитическая система для конверсии углеводов в ЛК при умеренных температурах. Разработан одностадийный способ получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфурола непосредственно из углеводов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах:

Конференция «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов», (Красноярск, 16 – 18 марта 2000 г); Fourth International Symposium «Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers» (May 30 – June 3, 2000, Krasnoyarsk, Russia); Всероссийская конференция «Материаловедение, технология и экология на рубеже веков» (Томск, 5 – 8 декабря 2000 г); Всероссийская конференция «Химия и технология растительных веществ» (Сыктывкар, 25 – 30 сентября 2000 г); II Межрегиональная научно-практическая конференция «Продукция Крас-

ноября – история, настоящее, перспективы» (Красноярск, 20 – 21 апреля 2001г); Конференция «Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края» (Лесосибирск, 5 – 6 сентября 2001 г); Конференция – конкурс КНЦ СО РАН (Красноярск, 6 апреля 2001 г); Конференция молодых ученых СО РАН, посвященная М.А. Лаврентьеву (Новосибирск, 2 – 5 декабря 2001 г); II Региональная научно-практическая конференция с международным участием «Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов лесных экосистем Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 21 – 22 марта 2002 г); Всероссийская научно-практическая конференция «Химико-лесной комплекс – проблемы и решения» (Красноярск, 11 – 12 апреля 2002 г).

Публикации. Материалы диссертации изложены в публикациях в научных журналах. Результаты исследований доложены на международных, российских и региональных конференциях. Получен 1 патент РФ и 2 положительных решения о выдаче патентов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 121 страницах, содержит 29 рисунков, 14 таблиц и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов. Библиография включает 105 наименования.

В главе 1 (обзор литературы) рассмотрены и обобщены известные данные о кислотно-каталитических превращениях углеводов в водных и водно-органических смесях, а так же основные гипотезы о механизмах конверсии углеводов в 5-гидрокси-метилфурфурол и леулиновую кислоту.

В главе 2 описаны исходные вещества, применяемые установки, методики кинетических измерений и аналитических определений.

В главах 3, 4, 5 представлены и обсуждены экспериментальные результаты о протекании кислотно-каталитических процессов конверсии карбогидратов в леулиновую кислоту при умеренных температурах в водной среде и влиянии алифатических спиртов на выход и состав образующихся продуктов в статических условиях и потоке бутанола.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методика эксперимента.

В качестве исходных материалов использовали пищевую сахарозу, D-глюкозу и D-фруктозу марки «хч», а так же опилки древесины осины (*Populus tremula*) с содержанием целлюлозы 46,3 вес. %, пихты (*Abies sibirica*) с содержанием целлюлозы 50,3 вес. % и чистую целлюлозу (фильтровальная бумага ТУ 6-09-1678-77).

Проведенное исследование включало два этапа: 1) – исследование закономерностей кислотно-каталитических превращений углеводов в гомогенном водном растворе, 2) – исследование закономерностей кислотно-каталитических превращений углеводов в двухфазной системе вода – алифатический спирт, в статических условиях и в потоке бутанола.

Эксперименты в водной среде проводили в термостатированной с точностью до 0,2⁰С колбе, емкостью 1000 мл с перемешиванием реакционной массы. К разогретому до рабочей температуры раствору катализатора приливали разогретый до

той же температуры раствор или суспензию углевода. Пробы водной фазы объемом 1 мл доводили до $\text{pH} = 3 - 4$, экстрагировали этилацетатом и экстракт анализировали методом ГЖХ (газожидкостный хроматограф, модель 3700): колонка 2,6 м, 3 вес. % Carbowax-15000 и 1 вес. % фосфорной кислоты на носителе INERTON 0,25 – 0,30 мм.

Для изучения конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов в статических условиях использовали то же аппаратное оформление. Нагретые до рабочей температуры водные растворы катализатора и углевода смешивали и добавляли необходимое количество разогретого до той же температуры алифатического спирта. Пробы органической фазы объемом 1 мл нейтрализовали перемешиванием с насыщенным водным раствором сульфата натрия и бикарбоната натрия до $\text{pH} 3 - 4$ и анализировали методом газожидкостной хроматографии. Побочные и промежуточные продукты процесса анализировали на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard GCD Plus (Центр коллективного пользования КНЦ СО РАН) и LKB-2091 (ИК СО РАН).

Конверсию углеводов с непрерывным удалением продуктов путем экстракции потоком бутанола при атмосферном давлении проводили с использованием установки, схема которой приведена на рис. 1. В вертикальный трубчатый реактор (4) с перемешиванием загружали водный раствор сахарозы и катализатора и снизу вверх через подогреватель (3) подавали поток кипящего бутанола. Накапливаемая в верхней части реактора после расслоения органическая фаза непрерывно удалялась через холодильник (6) и разделялась на отдельные пробы. Измеряемые концентрации реагентов в порциях экстракта в этом случае характеризуют скорость процесса в реакторе, а интегрирование этих величин по времени дает суммарный выход продуктов.

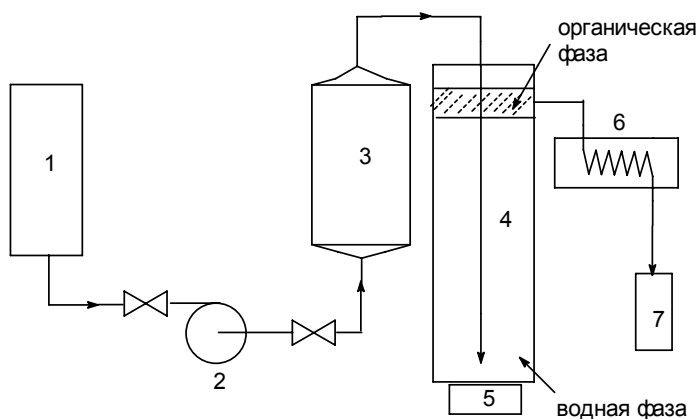


Рис. 1. Схема установки для проведения кислотно-каталитической конверсии углеводов в потоке бутанола.
1 – емкость с бутанолом;
2 – плунжерный насос;
3 – подогреватель бутанола;
4 – реактор;
5 – магнитная мешалка;
6 – прямой холодильник;
7 – приемник экстракта.

Скорость протекания процессов определяли по наклону кривых «концентрация/время».

В процессе конверсии моносахаров в водной среде зарегистрирован 5-гидроксиметилфурфурол. При дистилляции ЛК в небольших количествах образуются α - и β -ангеликалактоны.

При проведении конверсии углеводов в присутствии алифатических спиртов ($\text{C}_4 - \text{C}_5$) в статических условиях в качестве основных продуктов образуются соответствующие эфиры ЛК и 5-ГМФ. В присутствии октанола образование простого эфира 5-ГМФ не установлено.

Для выделения бутилового эфира 5-гидроксиметилфурфуrolа (5-бутоксиметилфурфуrol) органическую фазу, содержащую смесь бутиллевулината и 5-бутоксиметилфурфуrolа, обрабатывали водным раствором карбоната натрия. Бутиллевулинат в этих условиях гидролизировался, левулинат натрия переходил в водную фазу, а 5-бутоксиметилфурфуrol оставался в бутанольном растворе, из которого целевой продукт выделяли вакуумной перегонкой.

Спектры ЯМР ^{13}C и ПМР 5-бутоксиметилфурфуrolа записаны при $+25^\circ\text{C}$ на спектрометре Bruker AM-400 (100,61 МГц) Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН с привязкой к дейтериевому резонансу растворителя. Химический сдвиг вычисляли относительно сигнала растворителя (CDCl_3), используя его как внутренний стандарт.

ЯМР ^{13}C : δ 14,25 м.д. (CH_3 бутильной группы), 19,62, 32,04 и 65,41 м.д. (CH_2 – группы бутильного радикала), 71,50 м.д. (CH_2 метоксильной группы), 111,37 м.д. и 159,37 м.д. (звенья CH фуранового кольца), 122,42 и 152,94 м.д. (атомы углерода фуранового кольца, не содержащие протонов), 178,17 м.д. (альдегидная группа HC=O).

ПМР: δ 0,940 м.д. (триплет) – CH_3 бутильной группы, 1,424 м.д. (7 линий), 1,624 (5 линий) и 3,552 м.д. (триплет) – CH_2 –группы бутильного радикала, 4,557 м.д. (синглет) – CH_2 метоксильной группы, 6,530 и 7,240 м.д. (дублеты) – звенья CH фуранового кольца, 9,641 м.д. (синглет) – альдегидная группа HC=O .

2. Исследование закономерностей кислотно-каталитической конверсии углеводов в левулиновую кислоту в водной среде при $95 - 98^\circ\text{C}$.

На рис. 2 представлены кинетические кривые образования ЛК из фруктозы, глюкозы и сахарозы в 3,84 М растворе соляной кислоты при 98°C . Значения скоростей образования ЛК и ее максимального выхода для этих углеводов, а также целлюлозосодержащего сырья приведены в табл. 1. Скорости превращения фруктозы и сахарозы в ЛК в 30 раз выше, чем глюкозы. Скорости образования ЛК из целлюлозы и древесных опилок примерно на три порядка меньше чем из фруктозы. Максимальные выходы ЛК наблюдаются в случае с сахарозой и фруктозой.

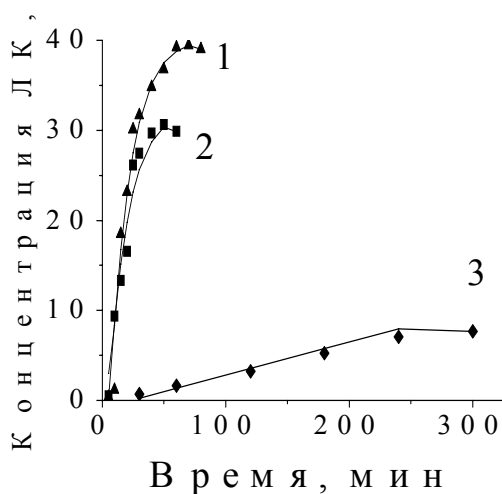


Рис. 2. Кинетические кривые образования ЛК из сахарозы (1), фруктозы (2), глюкозы (3). Условия проведения реакции даны в табл.1.

Выход ЛК из фруктозы в условиях эксперимента составил 0,75 моль на моль углевода. Из сахарозы в аналогичных условиях получено более одного моля ЛК на моль сахарозы. Это означает, что в рассматриваемых условиях превращениям подвергается не только фруктозная, но и глюкозная компонента сахарозы.

Таблица 1. Начальные скорости образования и выходы ЛК при конверсии гексоз и карбогидратов в 3,84 М растворе соляной кислоты при 98⁰С.

	Фруктоза	Сахароза	Глюкоза	Целлюлоза	Древесина	
					Осина	Пихта
Концентрация гексозы, М	0,33	0,33	0,33	–	–	–
Загрузка субстрата, г/л	60	114	60	27	54	54
Начальная скорость образования ЛК, моль/л · мин	$9,1 \cdot 10^{-3} \pm 0,25 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,23 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-4} \pm 0,08 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6} \pm 0,28 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,05 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5} \pm 0,06 \cdot 10^{-5}$
Выход ЛК, моль / моль углевода	$0,75 \pm 0,05$	$1,05 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,03$	–	–	–

Полученные отношения скоростей конверсии глюкозы и фруктозы в левулиновую кислоту, а так же близость скоростей кислотно-каталитических превращений глюкозы во фруктозу и левулиновую кислоту указывают на возможность образования 5-ГМФ из глюкозы через стадию ее перегруппировки во фруктофуранозу, а из фруктозы – путем прямой ее дегидратации.

В интервале значений функции кислотности Гаммета $H^0 = -1,76$ (5,0 М HCl) ÷ $-3,00$ (7,9 М HCl), скорость образования ЛК из глюкозы слабо зависит от концентрации HCl (рис. 3). Однако выход ЛК увеличивается при повышении значения H^0 (рис. 4). Для объяснения этого факта необходимо учитывать не только активность протона, но и вторую составляющую функции кислотности Гаммета – активность воды:

$$H^0 = a - \lg (X(H_3O^+) / X(H_2O)) \quad (1)$$

Активность воды является важнейшей характеристикой реакционной среды, определяющей селективность процессов конверсии углеводов в левулиновую кислоту, что иллюстрируется представленной на рисунке 4 зависимостью выхода ЛК от активности воды в системе и функции кислотности Гаммета.

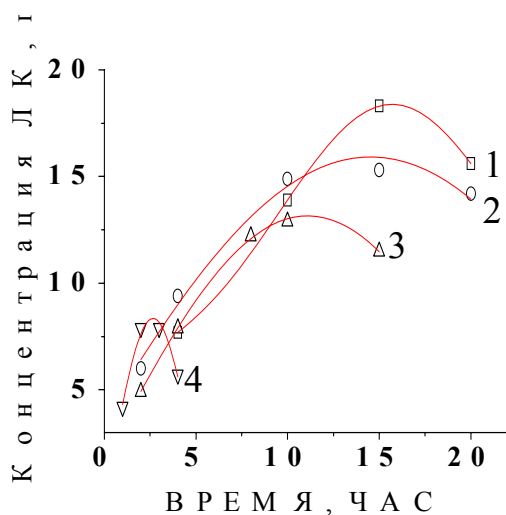


Рис. 3. Кинетические кривые образования ЛК из глюкозы (0,55 М, 95⁰С) в растворах соляной кислоты (1 – 5,0 М, 2 – 5,8 М, 3 – 6,6 М, 4 – 7,9 М).

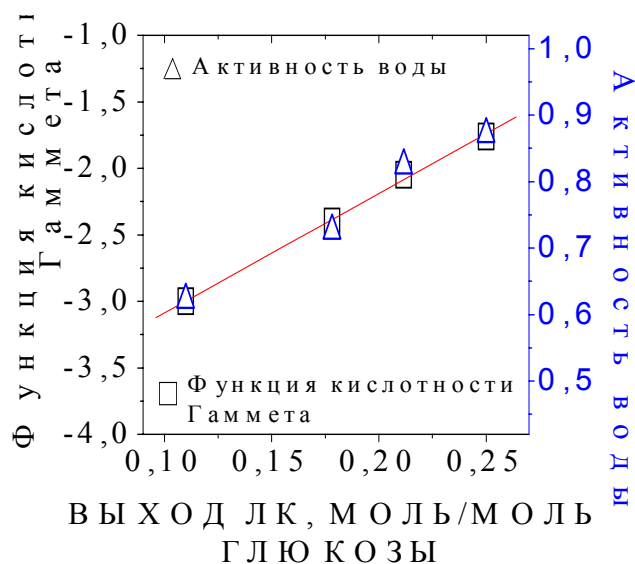


Рис. 4. Влияние функции кислотности Гаммета и активности воды на выход ЛК из глюкозы (условия проведения реакции приведены на рис. 3).

На основании проведенных кинетических исследований усовершенствована традиционная методика получения ЛК из сахарозы в присутствии соляной кислоты при умеренных температурах. Выход ЛК из сахарозы увеличен в полтора раза, продолжительность процесса сокращена в 5 – 8 раз, а продолжительность экстракции целевого продукта снижена на порядок.

В ряду кислот разной силы скорость превращения и выход ЛК из глюкозы прямо не связаны с функцией кислотности Гаммета. При использовании растворов кислот с функцией кислотности $H^0 = -2,6$ скорость превращения глюкозы в ЛК в присутствии соляной кислоты приблизительно на порядок выше, чем в присутствии серной, но максимальные выходы продукта практически совпадают и достигают 0,35 – 0,38 моль в расчете на моль глюкозы (рис. 5). Фосфорная кислота слишком слаба для ее применения в качестве катализатора конверсии глюкозы в ЛК при умеренных температурах: максимальный выход ЛК не превышает 0,05 моль в расчете на моль глюкозы, а скорость процесса намного ниже, чем в присутствии соляной кислоты с равным значением функции кислотности Гаммета. Объяснить такой результат можно тем, что функция кислотности Гаммета характеризует не только активность протона, но и соотношение активностей протона и воды в растворе, т.е. при заданном значении функции кислотности активность протона тем выше, чем сильнее кислота (уравнение 1).

Вследствие малой константы диссоциации фосфорной кислоты заданные значения H^0 достигаются не столько за счет увеличения активности протона, сколько в результате снижения активности воды в концентрированных растворах кислоты. Из-за низкой активности протона в растворах фосфорной кислоты скорость процесса кислотно-каталитической конверсии невелика, а вследствие недостаточной активности воды идет образование продуктов глубокой дегидратации (гуминов), что снижает выход левулиновой кислоты.

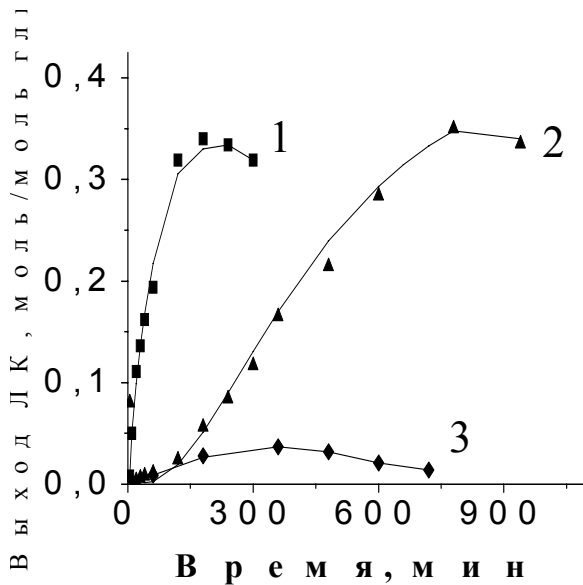


Рис. 5. Влияние природы кислоты на выход левоулиновой кислоты из глюкозы (0,35 М) при 98⁰С и $H^0 = -2,6$: 1 – 7,2 М HCl, 2 – 5,8 М H₂SO₄, 3 – 10 М H₃PO₄.

Скорость образования ЛК на линейных участках кривых, моль/л · мин:

$$1 - 21,0 \cdot 10^{-4} \pm 0,9 \cdot 10^{-4}$$

$$2 - 1,8 \cdot 10^{-4} \pm 0,07 \cdot 10^{-4}$$

$$3 - 0,52 \cdot 10^{-4} \pm 0,018 \cdot 10^{-4}$$

Использование относительно высоких концентраций кислоты для получения ЛК требует решения проблемы регенерации катализатора. Для изучаемого процесса практически единственным возможным решением является экстракция продукта в условиях минимального перехода катализатора в органическую фазу. Другими словами, эффективный каталитический процесс должен сочетать максимально возможные коэффициенты распределения ЛК и минимальные – для катализатора. Сопоставление свойств серной и соляной кислот с этой точки зрения однозначно характеризует преимущества первого катализатора: соляная кислота имеет в 5 – 10 раз более высокий коэффициент распределения в системе изоамиловый спирт – вода, чем серная, и высаливается в органическую фазу добавками хлорида кальция.

Другая проблема состоит в том, что уже при концентрациях кислоты порядка 2 – 3 М происходит гомогенизация смеси бутанол – вода – серная кислота – сахароза. Для преодоления этого недостатка предложено использовать смесь сульфата натрия и серной кислоты (бисульфат натрия с избытком серной кислоты или без нее). В таблице 2 представлены данные по влиянию концентрации бисульфата натрия и свободной серной кислоты на выход ЛК при кислотно-каталитической конверсии сахарозы.

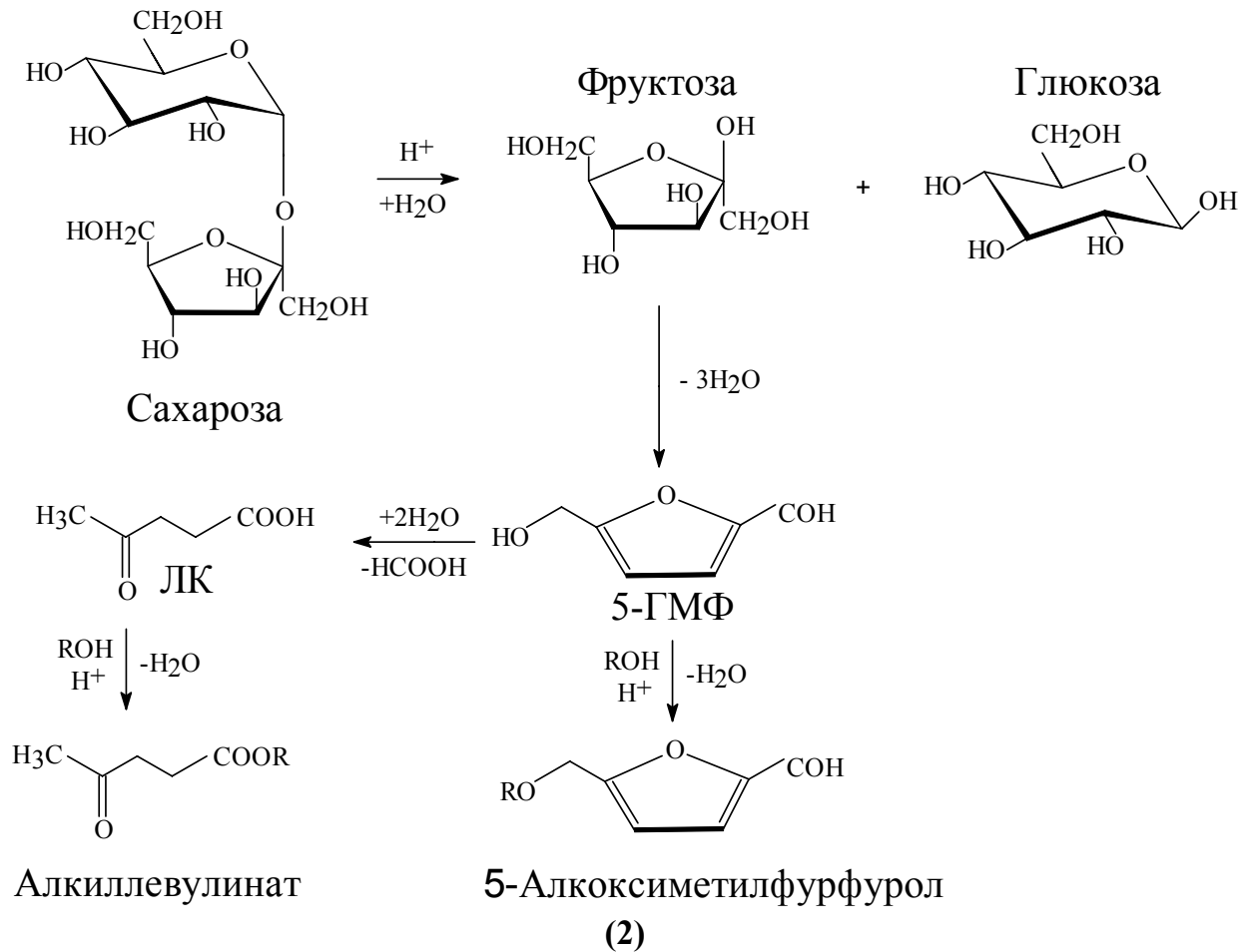
Максимальный выход ЛК снижается при увеличении концентрации соли, уменьшается также и скорость процесса. Наблюдаемые эффекты обусловлены падением кислотности раствора и могут быть практически полностью скомпенсированы введением свободной серной кислоты. Полученная левоулиновая кислота легко экстрагируется бутанолом, причем добавки сульфата натрия позволяют свести к минимуму потери катализатора.

Таблица 2. Выход ЛК из сахарозы и уровень потерь катализатора при разных концентрациях свободной серной кислоты и бисульфата натрия при температурах 98 и 105⁰С (концентрация сахарозы 0,29 М).

Показатель							
Концентрация свободной серной кислоты, М	1,84	1,34	0,84	–	–	1,20	1,70
Концентрация бисульфата натрия, М	–	1,0	2,0	4,0	4,0	2,0	2,0
Температура проведения процесса, ⁰ С	98	98	98	98	105	105	105
Время достижения максимальной концентрации ЛК, мин	45	180	180	210	150	60	30
Выход ЛК, вес. %	25,0	20,0	15,0	7,5	18,5	23,0	20,0
Потери серной кислоты при извлечении ЛК, вес. %	8,5	5,3	3,5	2,0	2,0	3,5	3,7

3. Закономерности кислотно-каталитической конверсии углеводов в двухфазной системе.

Полученные результаты открывают возможность использования устойчивой двухфазной системы водный раствор реагентов – алифатический спирт для экстракции продуктов конверсии углеводов из реакционной массы непосредственно в процессе их образования. Такой подход позволяет удалить нестойкие целевые продукты из реактора, что может привести к увеличению их выходов. При проведении процесса в присутствии алифатических спиртов в качестве основных продуктов образуются сложные эфиры ЛК и простые эфиры 5-ГМФ:



Факт получения 5-бутоксиметилфурфуrolа (5-Бут-ОМФ) в исследуемой системе (водный раствор сахарозы и бисульфата натрия – бутанол-1) подтвержден спектрами ЯМР 1H и ^{13}C выделенного продукта. Образование других алкилпроизводных 5-ГМФ подтверждается полной аналогией масс-спектров полученных соединений со спектрами 5-бутоксиметилфурфуrolа и 5-ГМФ.

На рис. 6 представлены кинетические кривые накопления 5-бутоксиметилфурфуrolа и бутиллевулината в процессе превращения сахарозы в двухфазной системе (водный раствор катализатора и сахарозы – бутанол-1) при различных концентрациях бисульфата натрия. Зависимости скорости накопления продуктов от концентрации катализатора имеют экстремальный характер с максимумом в области $[NaHSO_4]$ около 4,6 М (рис. 7). Такой характер кривых может быть обусловлен ростом кислотности среды при увеличении концентрации бисульфата натрия до оптимальной и снижением активности воды при дальнейшем возрастании концентрации соли. Добавки свободной серной кислоты (рис. 6) позволяют достичь более высоких суммарных выходов бутиллевулината и бутилового эфира 5-гидроксиметилфурфуrolа (до 0,75 – 0,80 моль в расчете на моль сахарозы).

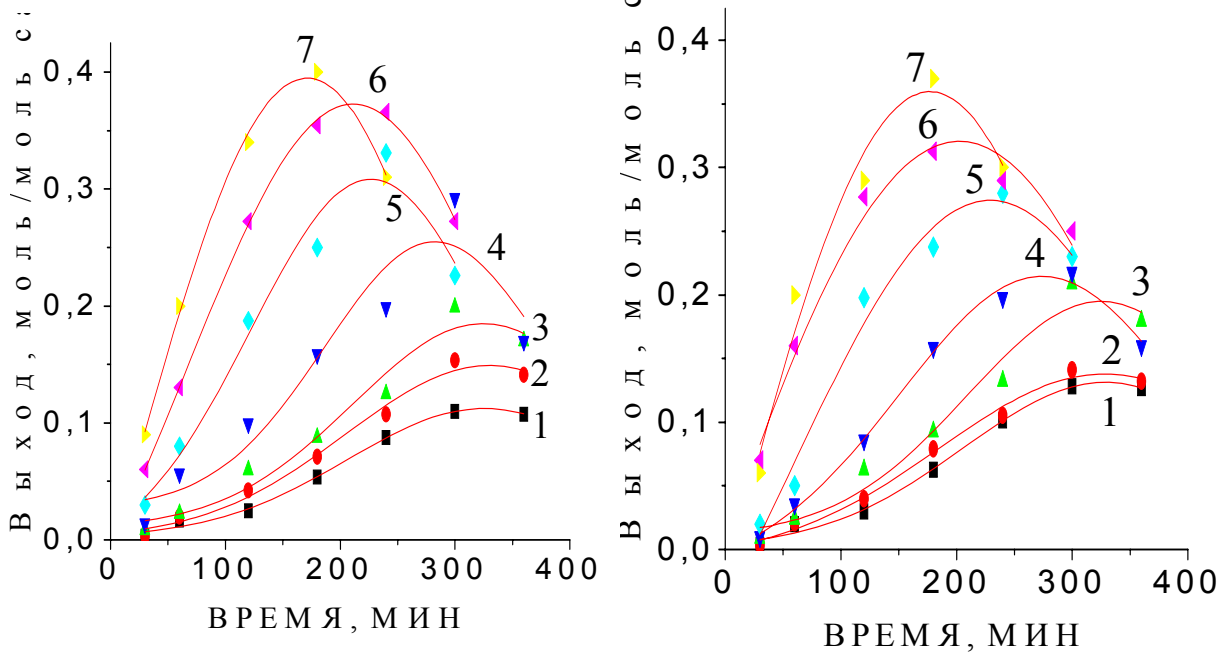


Рис. 6. Кривые накопления 5-буксиметилфурфурола (слева) и бутиллевулината (справа) из сахарозы при различной концентрации бисульфата натрия: 1 – 2,5 М, 2 – 3,0 М, 3 – 3,4 М, 4 – 3,8 М, 5 – 4,2 М, 6 – 4,6 М, 7 – 4,6 М + 0,2 М серной кислоты. Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102°С.

Равновесие алкилирования ЛК и 5-ГМФ в изученных условиях практически полностью сдвинуто в сторону образования эфиров: соотношение интенсивностей пиков соответствующих эфиров и неалкилированных соединений (ГЖХ – анализ) имеет величину порядка 10^2 .

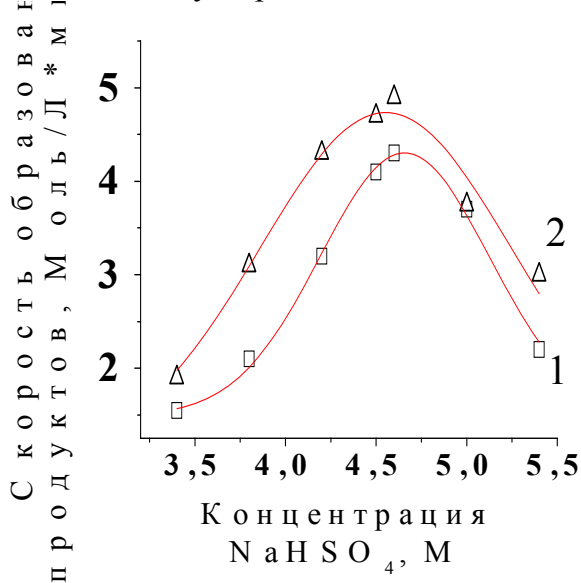


Рис. 7. Влияние концентрации бисульфата натрия на скорость образования бутиллевулината (1) и 5-буксиметилфурфурола (2). Объемное отношение органической фазы к водной 1:2, концентрация сахарозы 0,438 М, 102°С.

Увеличение концентрации сахарозы приводит к резкому снижению выхода эфиров ЛК и 5-ГМФ (табл. 4).

Таблица 4. Влияние концентрации сахарозы в водной фазе на выход и концентрацию в органической фазе эфиров ЛК и 5-ГМФ. Условия проведения процесса: 102⁰С, концентрация бисульфата натрия в водной фазе – 4,0 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1.

Концентрация сахарозы, М	Концентрация продуктов, г/л		Суммарный выход эфиров, моль/моль сахарозы.
	Бутиллевулинат	5-бутоксиметилфурфурол	
0,146	10,5	13,1	0,91
0,292	12,5	15,2	0,53
0,438	14,7	14,9	0,42
0,584	6,2	8,2	0,14

Природа углевода по – разному влияет на выход эфиров в двухфазной системе, с одной стороны, и леулиновой кислоты в однофазной, с другой. Фруктоза превращается в эфиры более селективно, чем сахароза и глюкоза (таблица 5). В водной среде (таблица 1) выход ЛК из сахарозы в расчете на моль углевода больше, чем в водно-органической среде, за счет частичного превращения ее глюкозного фрагмента в целевой продукт. Такое соотношение селективностей превращения сахарозы в водной и двухфазной системах может быть связано с блокированием стадии инверсии сахарозы из-за недостаточной активности воды в концентрированных солевых растворах, применяемых в двухфазной системе.

Таблица 5. Данные по конверсии сахарозы, фруктозы и глюкозы в системе вода – бутанол – бисульфат натрия. Концентрация бисульфата натрия – 4,2 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1, температура процесса 102⁰С.

Углевод	Сахароза	Фруктоза	Глюкоза
Концентрация углевода, М	0,438	0,876	0,438
Время достижения максимальной концентрации продуктов, мин	300	210	330
Максимальная концентрация бутиллевулината, г/л	21,2	55,0	2,0
Выход бутиллевулината, моль/моль углевода	0,28	0,36	0,026
Начальная скорость образования бутиллевулината, моль/л · мин	$4,1 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,13 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,14 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,004 \cdot 10^{-4}$
Максимальная концентрация 5-бутоксиметилфурфуrolа, г/л	25,6	75,0	4,09
Выход 5-Бут-ОМФ, моль/моль углевода	0,32	0,47	0,052
Начальная скорость образования 5-Бут-ОМФ, моль/л · мин	$4,7 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,17 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,28 \cdot 10^{-4}$	$0,3 \cdot 10^{-4}$ $\pm 0,01 \cdot 10^{-4}$
Суммарный выход, моль/моль углевода	0,60	0,83	0,078

Несмотря на более высокую концентрацию фруктозы в экспериментах с бутанолом, по сравнению с опытами в однофазной системе, суммарный выход продуктов практически совпадает (0,83 моль в расчете на моль фруктозы). Таким образом, вывод продуктов из водной фазы в органическую позволяет увеличить селективность процесса по производным ЛК и 5-ГМФ.

Выход эфиров уменьшается с ростом молекулярного веса спирта. Максимальные выходы эфиров получены в присутствии бутанола-1, а при использовании октанола-1 простой эфир 5-ГМФ не образуется (табл. 6).

Таблица 6. Выход продуктов конверсии сахарозы в присутствии алифатических спиртов. Условия эксперимента: концентрация бисульфата натрия – 4,2 М, концентрация сахарозы – 0,438 М, объемное отношение органической фазы к водной 2:1, температура 102⁰С.

Органическая фаза	Выход, моль / моль сахарозы	
	Алкиллевулинат	5-Алкоксиметилфурфурол
Бутанол	0,28	0,32
Изобутанол	0,24	0,25
Пентанол	0,11	0,16
Изопентанол	0,10	0,14
Октанол	0,06	–

4. Конверсия углеводов в потоке бутанола.

Для интенсификации процесса удаления целевых продуктов кислотнокаталитической конверсии углеводов использован метод их непрерывной экстракции из реакционной среды потоком бутанола. При проведении экспериментов в установке, схема которой приведена на рис. 1, наряду с 5-бутоксиметилфурфуролом и бутиллевулинатом из сахарозы образуется 5-гидроксиметилфурфурол. Концентрации продуктов в потоке бутанола, выходящего из реактора, имеют экстремальную зависимость от времени.

Влияние объемной скорости потока бутанола на величину максимальной концентрации продуктов кислотнокаталитической конверсии сахарозы иллюстрируется рис. 8, 9. Максимальный интегральный выход продуктов достигает в сумме 0,45 моль/моль сахарозы для бутиллевулината и 5-бутоксиметилфурфуrolа и 0,076 моль/моль сахарозы для 5-ГМФ. Время достижения максимальных концентраций продуктов снижается при увеличении скорости подачи бутанола (рис. 8, 9).

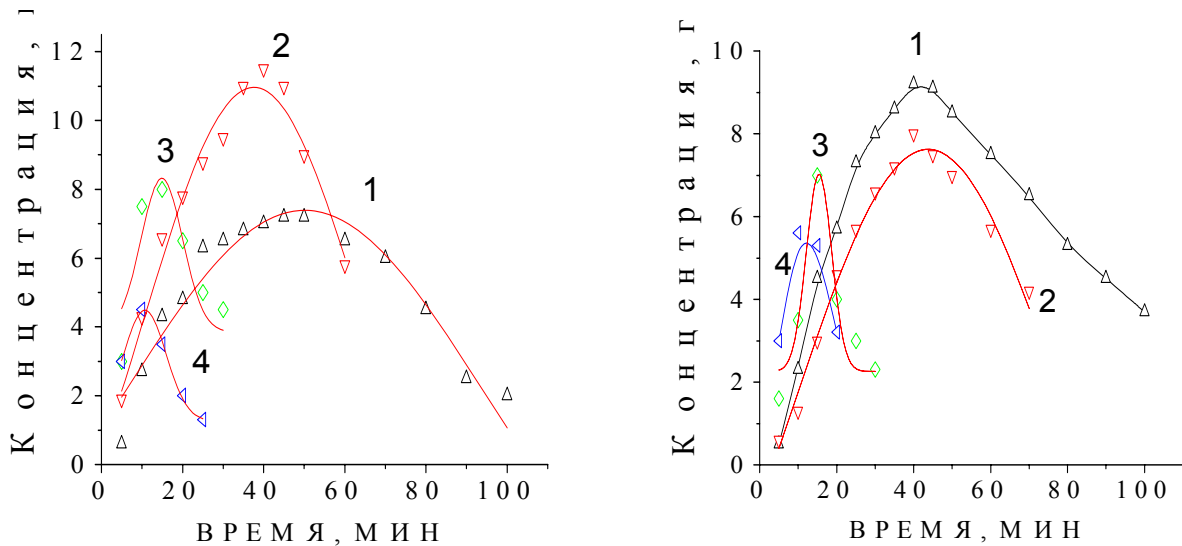


Рис. 8. Кинетические кривые образования 5-бутоксиметилфурфуrolа (слева) и бутиллевулината (справа), полученные при различной скорости подачи бутанола: 1 – 100 мл/час, 2 – 300 мл/час, 3 – 800 мл/час, 4 – 1200 мл/час. Условия: 96°C , концентрация сахарозы – 0,584 М, концентрация бисульфата натрия – 2,4 М, концентрация свободной серной кислоты – 0,8 М.

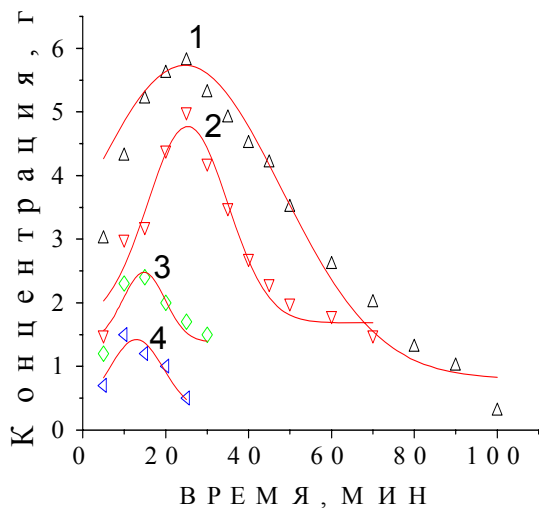
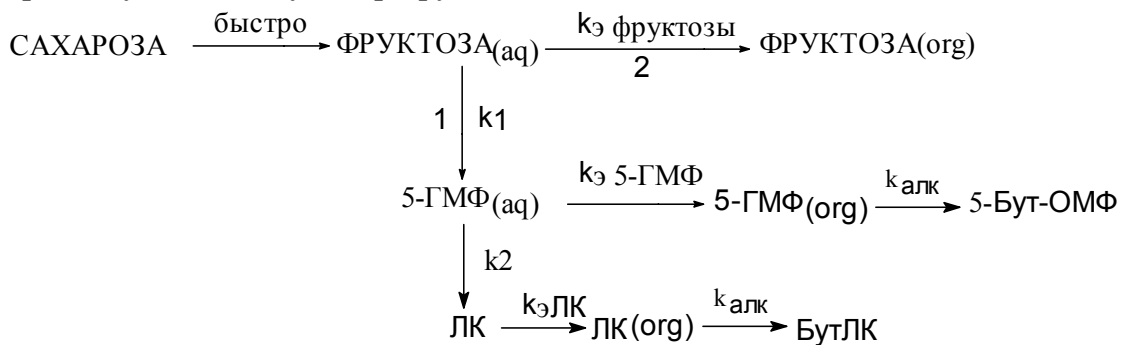


Рис. 9. Кинетические кривые образования 5-гидроксиметилфурфуrolа при различной скорости подачи бутанола: 1 – 100 мл/час, 2 – 300 мл/час, 3 – 800 мл/час, 4 – 1200 мл/час. Условия: 96°C , концентрация сахарозы – 0,584 М, концентрация бисульфата натрия – 2,4 М, концентрация свободной серной кислоты – 0,8 М.

Для объяснения этого факта предложена кинетическая модель, в соответствии, с которой сахароза быстро инвертируется во фруктозу, которая, в свою очередь, расходуется по двум маршрутам:



- 1) дегидратации в 5-ГМФ и далее в ЛК
- 2) экстракции потоком бутанола; скорость удаления фруктозы из водной фазы в органическую пропорциональна коэффициенту ее распределения, скорости потока экстрагента и концентрации фруктозы.

В терминах формальной кинетики можно получить выражение для искомого произведения скорости потока на время достижения максимальной концентрации, которое не зависит от скорости потока при достаточно больших его значениях:

$$W_{\text{потока}} t_{\text{макс}} = V_{\text{реактора}} \frac{\ln D_{\text{фруктозы}} - \ln D_{5\text{-гмф}}}{D_{\text{фруктозы}} - D_{5\text{-гмф}}} \quad (4)$$

В соответствии с этим уравнением произведение $[w_{\text{потока}} * t_{\text{макс}}] \leq V$, а при равных коэффициентах распределения (D) 5-ГМФ и фруктозы это произведение равно объему реактора. Действительно, экспериментально определенное произведение этих величин составляет около 80 % от объема реактора (рис. 10).

Предложенная модель вполне успешно описывает основные закономерности изучаемой системы. В рамках этой модели можно объяснить сравнительно невысокие общие выходы конечных продуктов, которые не превышают 0,40 – 0,45 моль в пересчете на моль сахарозы. Это связано с тем, что основная часть фруктозы (или продукта ее частичной дегидратации) выводится из реакционной среды, не успевая превратиться в 5-ГМФ. Вывод подтвержден специальными экспериментами, в которых установлено, что фруктоза может экстрагироваться бутанолом, а дополнительное подкисление полученного бутанольного экстракта (0,3 М серная кислота) и его кипячение приводят к увеличению общего выхода продуктов до 0,60 – 0,65 моль в пересчете на моль сахарозы.

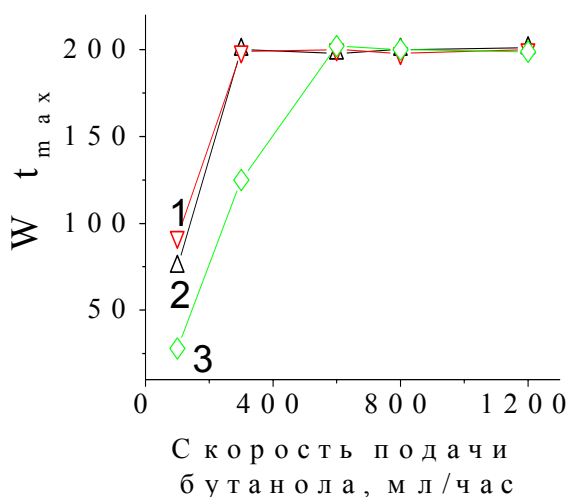


Рис. 10. Зависимость произведения скорости потока на время выхода концентрации продуктов на максимум от скорости потока бутанола: 1 – бутиллевулинат, 2 – 5-бутоксиметилфурфурол, 3 – 5-гидроксиметилфурфурол.

Выводы

1. Выход левулиновой кислоты из глюкозы увеличивается при повышении функции кислотности Гаммета и увеличении активности воды. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что для эффективного образования ЛК необходима достаточно высокая активность не только протона, но и воды для предотвращения побочных процессов глубокой дегидратации углеводов в гуминовые вещества.
2. Сопоставлена эффективность каталитического действия различных неорганических кислот при постоянной функции кислотности Гаммета в процессе превращения глюкозы в ЛК. Скорость накопления ЛК снижается в ряду катализаторов соляная > серная > фосфорная, а ее максимальный выход практически совпадает для соляной и серной кислот.
3. Предложен новый способ получения левулиновой кислоты из сахарозы в присутствии соляной кислоты, позволяющий в полтора раза увеличить выход целевого продукта, в 5 – 8 раз сократить продолжительность процесса и на порядок снизить продолжительность экстракции левулиновой кислоты.
4. Разработана регенерируемая кислотно-каталитическая система синтеза ЛК из углеводов при умеренных температурах на основе серной кислоты и сульфата натрия, при использовании которой достигается эффективная экстракция продуктов, и значительно снижаются потери катализатора.
5. Разработан одностадийный способ получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа, основанный на кислотно-каталитической конверсии углеводов в двухфазной системе вода – алифатический спирт (C₄ – C₅).
6. Предложена адекватная кинетическая модель кислотно-каталитической конверсии сахарозы в потоке бутанола, экстрагирующего целевые продукты из каталитически активной водной фазы.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Первышина Е.П. Новая технология переработки древесины в продукты малотоннажного органического синтеза. // Тез. докл. конференции «Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов», Красноярск, 16 – 18 марта 2000 г., с. 299 – 300.
2. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Kuznetsov B.N., Swistek M., Pervishina E.P. The production of fine chemicals from hard wood. // Proceedings of Fourth International Symposium «Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers», May 30 – June 3, 2000, Krasnoyarsk, Russia, p. 77 – 80.
3. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu. The study of low-temperature catalytic conversion of wood carbohydrates into levulinic acid. // Proceedings of Fourth International Symposium «Catalytic and Thermochemical Conversions of Natural Organic Polymers», May 30 – June 3, 2000, Krasnoyarsk, Russia, p. 202 – 203.
4. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Исследование начальных скоростей накопления левулиновой кислоты при дегидратации углеводов. // Тез. докл. всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар, 25 – 30 сентября 2000 г., с. 154.
5. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Получение низкомолекулярных соединений из отходов лесохимических производств. // Сб. трудов всероссийской конференции «Материаловедение, технология и экология на рубеже веков», Томск, 5 – 8 декабря 2000 г., с. 274 – 277.
6. Черняк М.Ю. Исследование процессов получения левулиновой кислоты, 5-гидроксиметилфурфурола и их производных низкотемпературным гидролизом углеводов. // Тез. докл. конференции – конкурса КНЦ СО РАН Красноярск, 6 апреля 2001 г., с. 15.
7. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. Исследование процессов получения левулиновой кислоты и 5-оксиметилфурфурола, а так же их производных при низкотемпературном гидролизе углеводов. // Материалы II Межрегиональной научно-практической конференции «Продукция Красноярья – история, настоящее, перспективы». Красноярск, 20 – 21 апреля 2001г., с. 102 – 103.
8. Черняк М.Ю. Исследование низкотемпературных процессов дегидратации углеводов. // Материалы конференции молодых ученых СО РАН, посвященной М.А. Лаврентьеву. Новосибирск, 2 – 5 декабря 2001 г., с. 30 – 32.
9. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Козлов И.А., Кузнецов Б.Н. Способ получения левулиновой кислоты. Пат. РФ № 2174509, 2001, БИ № 28.
10. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Разработка процессов получения левулиновой кислоты и 5-оксиметилфурфурола и их производных из древесины и углеводов при низких температурах. // Сб. докл. конференции «Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края», Лесосибирск, 5 – 6 сентября 2001 г., с. 166 – 171.
11. Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е. Получение эфиров левулиновой кислоты и 5-гидроксиметилфурфурола низкотемпературным гидролизом сахарозы в присутствии алифатических спиртов. // Материалы 2-й Региональной научно-практической конференции с международным участием «Научные основы и методы комплексного использования растительных ресурсов лесных экосистем Сибири и Дальнего Востока», Красноярск, 20 – 22 марта 2002 г., с. 18 – 21.

12. Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Aralova S.V., Kuznetsov B.N. Kinetics of the levulinic acid formation from the carbohydrates at moderate temperatures. // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, Vol. 75, No. 1, p. 117 – 126.
13. Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е. Исследование влияния алифатических спиртов на состав продуктов кислотно-каталитической дегидратации сахарозы. // Труды всероссийской научно-практической конференции «Химико-лесной комплекс – проблемы и решения». Красноярск, 11 – 12 апреля 2002 г., с. 15 – 17.
14. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Исследование процессов кислотно-каталитической дегидратации углеводов в присутствии бутанола при умеренных температурах. // *Химия растительного сырья*, 2002, № 2, с. 5 – 15.
15. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Способ получения левулиновой кислоты низкотемпературным кислотным гидролизом сахарозы. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке от 08.11.2001 № 2001130240/04(032229), выданное 17.10.2002.
16. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н. Способ получения простых эфиров 5-гидроксиметилфурфуrolа. Решение о выдаче патента на изобретение по заявке от 22.10.2001 № 2001128587/04(030460), выданное 17.10.2002.
17. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Первышина Е.П., Пешкова Е.С., Коропачинская Н.В. Исследование процессов кислотно-каталитической дегидратации сахарозы в присутствии бутанола при умеренных температурах в проточных условиях. // *Химия растительного сырья*, 2002, № 3, с. 61 – 69.