

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25B 3/02 (2018.01); C25B 9/18 (2018.01); C25B 15/08 (2018.01)

(21) (22) Заявка: 2015139733, 10.03.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.03.2014Дата регистрации:  
06.05.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
12.03.2013 US 61/777,890

(43) Дата публикации заявки: 13.04.2017 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 06.05.2019 Бюл. № 13

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 12.10.2015

(86) Заявка РСТ:  
US 2014/022689 (10.03.2014)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/164523 (09.10.2014)

Адрес для переписки:

119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, этаж 3,  
"Гоулингз Интернэшнл Инк.", Гизатуллина  
Евгения Михайловна

(72) Автор(ы):

СТЭПЛИ Джонатан А. (US),  
Джендерс Дэвид Джей. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДФИ ЮЭсЭй, ЛЛС (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: GIOVANI PEZZATINI ET AL.

"ELECTRO-OXIDATIVE  
DECARBOXILATION OF D-GLUCONIC  
ACID TO D-ARABINOSE ON GRAPHITE  
ELECTRODES", ELECTROANALYSIS, VOL.  
4, 01.01.1992, PAGES 129-132. PERGOLA F  
ET AL. "DIRECT ELECTRO-OXIDATION  
OF D-GLUCONIC ACID TO D-  
ARABONOSE", ELECTROCHIMICA ACTA,  
ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, VOL.  
39, NO. 10, 01.07.1994, PAGES 1415-1417. RU  
(см. прод.)

## (54) СПОСОБЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ САХАРОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу декарбоксилирования углеводной кислоты в электрохимической ячейке, включающему: обеспечение электрохимической ячейки, имеющей две камеры, разделенные катионной мембраной для переноса моновалентных катионов между двумя камерами, причем первая камера содержит католит и катод и вторая камера содержит углеводную кислоту, анолит и анод, причем углеводная кислота по меньшей мере на 10% нейтрализована в виде соли указанного моновалентного катиона; подачу электрического

тока в указанную ячейку с образованием альдегида углевода в анолите и гидроксид-иона моновалентного катиона в католите; индуцирование миграции указанного гидроксид-иона через катионную мембрану от католита к анолиту, причем указанная катионная мембрана является проницаемой для гидроксид-иона, чтобы по меньшей мере частично поддерживать отношение моновалентного катиона к углеводной кислоте; добавление гидроксида катиона, выбранного из группы, состоящей из: гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития и

гидроксида аммония, к анолиту; причем выход по току для переноса моновалентного катиона через катионообменную мембрану составляет менее 90% и причем отношение моновалентного катиона к углеводной кислоте в анолите поддерживается так, чтобы сохранить нейтрализацию доступной углеводной кислоты для декарбоксилирования. Использование

предлагаемого изобретения позволяет предоставить способ электролитического декарбоксилирования углеводных кислот одновременно с электролитическим получением растворов гидроксидов щелочных металлов или растворов гидроксида аммония. 17 з.п. ф-лы, 5 пр.

(56) (продолжение):  
2011108378 А, 27.09.2012.

R U 2 6 8 6 8 5 0 C 2

R U 2 6 8 6 8 5 0 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(19) **RU** (11)

**2 686 850**<sup>(13)</sup> **C2**

(51) Int. Cl.  
*C25B 3/02* (2006.01)  
*C25B 9/00* (2006.01)

(52) CPC

*C25B 3/02* (2018.01); *C25B 9/18* (2018.01); *C25B 15/08* (2018.01)

(21) (22) Application: **2015139733, 10.03.2014**

(24) Effective date for property rights:  
**10.03.2014**

Registration date:  
**06.05.2019**

Priority:

(30) Convention priority:  
**12.03.2013 US 61/777,890**

(43) Application published: **13.04.2017 Bull. № 11**

(45) Date of publication: **06.05.2019 Bull. № 13**

(85) Commencement of national phase: **12.10.2015**

(86) PCT application:  
**US 2014/022689 (10.03.2014)**

(87) PCT publication:  
**WO 2014/164523 (09.10.2014)**

Mail address:

**119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, etazh 3,  
"Goulingz Interneshnl Ink.", Gizatullina Evgeniya  
Mikhaĭlovna**

(72) Inventor(s):

**STEPLI Dzhonatan A. (US),  
Dzhenders Devid Dzhej. (US)**

(73) Proprietor(s):

**DFI YUEsEj, LLS (US)**

(54) **METHODS FOR ELECTROLYTIC DECARBOXYLATION OF SUGARS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method for decarboxylation of carbohydrate in an electrochemical cell, comprising: providing an electrochemical cell having two chambers, separated by cationic membrane for transfer of monovalent cations between two chambers, wherein first chamber comprises catholyte and cathode and second chamber contains carbohydrate acid, anolyte and anode, wherein carbohydrate acid is at least 10 % neutralized as a salt of said monovalent cation; supplying electric current to said cell to form aldehyde of carbohydrate in anolyte and hydroxide ion of monovalent cation in catholyte; inducing migration of said hydroxide ion through a cationic membrane

from catholyte to an anolyte, wherein said cationic membrane is permeable to hydroxide ion to at least partially maintain a ratio of monovalent cation to carbohydrate acid; adding a cation hydroxide selected from a group consisting of: sodium hydroxide, potassium hydroxide, lithium hydroxide and ammonium hydroxide, to an anolyte; wherein the current output for the monovalent cation transfer through the cation-exchange membrane is less than 90 % and wherein the ratio of the monovalent cation to the carbohydrate acid in the anolyte is maintained so, in order to preserve neutralization of available carbohydrate acid for decarboxylation.

EFFECT: use of the present invention enables to

provide a method for electrolytic decarboxylation of carbohydrate acids simultaneously with electrolytic solutions of hydroxides of alkali metals or solutions of

ammonium hydroxide.  
18 cl, 5 ex

R U 2 6 8 6 8 5 0 C 2

R U 2 6 8 6 8 5 0 C 2

## ССЫЛКА НА РАНЕЕ ПОДАННУЮ ЗАЯВКУ

По настоящей заявке испрашивается приоритет согласно 35 U.S.C §119 (e) по Предварительной Заявке на Патент США No. 61/777,890, поданной 12 марта 2013 под названием «СПОСОБЫ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ САХАРОВ», которая включена во всей полноте посредством этой ссылки.

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способам электролитического декарбонирования сахарных кислот и электролитического получения щелочного металла или растворов гидроксида аммония.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Электролитическое декарбонирование сахарных кислот используют в производстве ксилита и эритрита, как в Патентных Публикациях США 7,598,374, 7,955,489 и US 2011/0180418. Например, в 7,955,489 описывается электролитическое декарбонирование водной D- или L-арабиноновой кислоты в определенных диапазонах нейтрализация-отношение катионов щелочных металлов к арабиноновой кислоте - выход эритрозы. Здесь, нейтрализация арабиноновой кислоты, поддерживается в растворе путем преобразования солей щелочных металлов арабиноновой кислоты в протонированную форму с использованием катионообменной смолы и электродиализа. Более того, там описывается добавление ненейтрализованной арабиноновой кислоты к реакционному раствору на протяжении реакции для замены арабиноновой кислоты, расходуемой на аноде.

Электролитические ячейки могут быть сконструированы во многих различных конфигурациях. Тем не менее, все ранее описанные примеры электролитических декарбонирований углеводных кислот осуществляются в однокамерных ячейках для поддержания конкретных уровней нейтрализации. Слишком малые результаты нейтрализации при значительном снижении электропроводности и эффективности реакции, и слишком большая нейтрализация могут привести к неэффективности реакции и нестабильностям продукта. Более того, наличие неорганических анионов отрицательно сказывается на жизни электрода, эффективности реакции и последующей эффективности очистки продукта. Следовательно, нежелательно добавление не реагирующих кислот для контроля степени нейтрализации реагента.

Так как сахарные кислоты часто получают в виде солей щелочных металлов, остается потребность в экономически эффективных способах поддержания нейтрализации сахарной кислоты без дальнейшей конверсии солей щелочных металлов углеводных кислот посредством катионообменной смолы, электродиализа или добавлением ненейтрализованных углеводных кислот.

### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее раскрытие включает экономичные способы электролитического декарбонирования углеводных кислот одновременно с электролитическим получением растворов гидроксидов щелочных металлов или растворов гидроксида аммония. Раскрытие относится к способу декарбонирования сахарной кислоты посредством предоставления раствора, содержащего углеводную кислоту; электролитического декарбонирования углеводной кислоты на анодной камере с двухкамерной электрохимической ячейкой; и получения раствора гидроксида щелочного металла или раствора гидроксида аммония на анодной камере. Камеры разделены катионообменной мембраной. По мере протекания реакции на каждую одну молекулу углеводной кислоты, которая декарбонируется, или на молекулу формирующегося кислорода, приблизительно два иона щелочного металла мигрируют через

катионообменную мембрану и удаляются из анолита в католит, таким образом поддерживая зарядовое равновесие.

В первом варианте выполнения изобретений концентрация гидроксида щелочного металла католита поддерживается достаточно высокой, и катионную мембрану выбирают так, чтобы вызвать обратную миграцию гидроксильных ионов через катионную мембрану из католита в анолит. В этом варианте выполнения изобретения эффективность тока для получения гидроксида щелочного металла составляет менее чем 100%, предпочтительно менее чем 90% и более предпочтительно менее чем 75%. В конкретном варианте выполнения изобретения углеводная кислота представляет собой арабиноновую кислоту.

Во втором варианте выполнения изобретения гидроксид щелочного металла добавляют к анолиту для поддержания желаемой нейтрализации. Предпочтительно, гидроксид щелочного металла, полученный в катодной камере, добавляют к анолиту углеводного декарбоксилирования, чтобы сохранить предпочтительное уровень нейтрализации углеводной кислоты. В конкретном варианте выполнения изобретения углеводная кислота представляет собой арабиноновую кислоту.

В третьем варианте выполнения изобретения декарбоксилирование углеводной кислоты происходит на поверхности анода с получением альдозы, причем отношение натрия к углеводной кислоте поддерживается параллельным циркулированием раствора реагента через два ряда электролитических ячеек, где один набор ячеек является разделенной ячейкой с катионной мембраной, а другой представляет собой неразделенную ячейку. В конкретном варианте выполнения изобретения углеводная кислота представляет собой арабиноновую кислоту.

В четвертом варианте выполнения изобретения реагирующую углеводную кислоту получают из подходящего углеводного исходного материала щелочным окислением. Предпочтительно, гидроксид щелочного металла, полученный в катодной камере, используют в щелочном окислении последующей реагирующей углеводной кислоты. Например, D-арабиноновая кислота может быть получена окислением D-глюкозы газообразным кислородом в щелочном водном растворе; L-арабиноновая кислота может быть получена окислением L-арабинозы газообразным кислородом в присутствии металлического катализатора платиновой группы в щелочном водном растворе; метил-альфа-D-глюкуронозид может быть получен окислением метил-альфа-D-глюкозида газообразным кислородом в присутствии металлического катализатора платиновой группы в щелочном водном растворе; D-глюконат может быть получен окислением D-глюкозы газообразным кислородом в присутствии металлического катализатора платиновой группы в щелочном водном растворе.

## ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

### Определения

В настоящем описании термин «углеводная кислота» относится к любой альдоновой кислоте, уроновой кислоте или альдаровой кислоте.

«Альдоновая кислота» относится к любому соединению полигидроксикислоты, включающему общую формулу  $\text{HOCH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (где n - любое целое число, включая 1-20, но предпочтительно 1-12, более предпочтительно 4-7), а также его производным, аналогам и солям. Альдоновые кислоты могут быть получены, например, из альдозы окислением альдегидной функциональной группы (например, D-глюконовая кислота).

«Уроновая кислота» относится к любому соединению полигидроксикислоты, включающему общую формулу  $\text{O}=\text{CH}[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (где n - любое целое число,

включая 1-20, но предпочтительно 1-12, более предпочтительно 4-7), а также его производным, аналогам и солям. Уроновые кислоты могут быть получены, например, из альдозы окислением первичной спиртовой функциональной группы (например, D-глюкуроновая кислота).

5 «Альдаровая кислота» относится к любому соединению полигидроксикислоты, включающему общую формулу  $\text{HO}(\text{O}=\text{C})[\text{CH}(\text{OH})]_n\text{C}(\text{O})\text{OH}$  (где  $n$  - любое целое число, включая 1-20, но предпочтительно 1-12, более предпочтительно 4-7), а также его производным, аналогам и солям. Альдаровые кислоты могут быть получены, например, из альдозы окислением как альдегидной, так и первичной спиртовой  
10 функциональной группы (например, D-глюкоаровая кислота).

«Арабиноновая кислота», как используется в настоящем документе, относится к углеводу альдоновой кислоты с химической формулой  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ , включая любые его стереоизомеры, производные, аналоги и соли. Если не указано иное, указание на «арабиноновую кислоту» в настоящем документе включает, без ограничения, молекулы:  
15 D-(-)-арабиноновой кислоты, L-(+)-арабиноновой кислоты, D-(-)-арабиноновой кислоты, D-арабиноновой кислоты, L-арабиноновой кислоты и D-(-)-арабиноновой кислоты и мезо-арабиноновой кислоты. Арабиноновую кислоту также называют арабиновой кислотой и арабиновой кислотой.

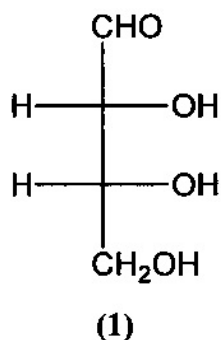
«Глюконовая кислота» относится к углеводу альдоновой кислоты с химической  
20 формулой  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ , включая его производные, аналоги и соли. Если не указано иное, указание на «глюконовую кислоту» в настоящем документе предназначено для обозначения D-глюконовой кислоты, D-(-)-глюконовой кислоты, D-(-)-глюконовой кислоты.

«D-глюкуроновая кислота» относится к углеводу уроновой кислоты с химической  
25 формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , включая его производные, аналоги и соли. Если не указано иное, указание на «D-глюкуроновую кислоту» в настоящем документе включает, без ограничения, молекулы d-(-)-глюкуроновой кислоты, d-глюкуроновой кислоты, (альфа)-d-глюкуроновой кислоты, (бета)-d-глюкуроновой кислоты и (альфа, бета)-d-  
30 глюкуроновой кислоты.

«Метил-d-глюкуронозид» относится к углеводу уроновой кислоты с химической  
формулой  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_7$ , включая его производные, аналоги и соли. Если не указано иное, указание на «метил-d-глюкуронозид» в настоящем документе включает, без ограничения, молекулы 1-O-метил-(альфа)-d-глюкопиранозидуруновой кислоты, 1-O-метил-(бета)-  
35 d-глюкопиранозидуруновой кислоты и 1-O-метил-(альфа,бета)-d-глюкопиранозидуруновой кислоты.

«D-галактуруновая кислота» относится к углеводу уроновой кислоты с химической  
формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ , включая его производные, аналоги и соли. Если не указано иное, указание на «d-галактуруновую кислоту» в настоящем документе включает, без  
40 ограничения, молекулы d-(-)-d-галактуруновой кислоты, d-галактуруновой кислоты, (альфа)-d-галактуруновой кислоты, (бета)-d-галактуруновой кислоты и (альфа,бета)-d-галактуруновой кислоты.

«Эритроза» относится к углеводу альдозы (тетрозы) с химической формулой  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ ,  
включая любые его стереоизомеры, производные, аналоги и соли. Если не указано  
45 иное, указание на «эритрозу» в настоящем документе включает, без ограничения, молекулы: D-(-)-эритрозы, L-(+)-эритрозы, D-(-)-эритрозы, D-эритрозы, L-эритрозы и D-(-)-эритрозы и мезо-эритрозы. Проекция Фишера структуры D-эритрозы (1) приводится ниже.



«Декарбокислирование», как используется в настоящем документе, относится к удалению карбоксильной группы (-COOH) в результате химической реакции или физического процесса. Типичные продукты реакции декарбокислирования могут включать углекислый газ (CO<sub>2</sub>) или муравьиную кислоту.

Термин «электрохимическая» относится к химическим реакциям, которые могут иметь место на поверхности электрического проводника (электрода) и ионного проводника (электролит). Электрохимические реакции могут создать потенциал между двумя проводящими материалами (или двумя частями одного проводящего материала), или он может быть вызван применением внешнего напряжения. В общем, электрохимия имеет дело с ситуациями, когда реакция окисления и реакция восстановления разделены в пространстве.

Термин «электролитическая», как используется в настоящем документе, относится к реакции электрохимического окисления или восстановления, которая приводит к разрыву одной или более химических связей. Электролитические реакции, как используются в настоящем документе, описывают реакции, протекающие в результате взаимодействия с катодом или анодом.

Как используется в настоящем документе, «производное» относится к химически или биологически модифицированной версии химического соединения, которая структурно подобна родительскому соединению и (фактически или теоретически) получается из этого родительского соединения. Производное может иметь или может не иметь различающиеся химические или физические свойства с родительским соединением. Например, производное может быть более гидрофильным или может иметь измененную реактивность по сравнению с родительским соединением. Получение производных (т.е., модификация) может включать замену одного или нескольких остатков в молекуле (напр., замену в функциональной группе), которая существенно не изменяет функцию молекулы для желаемой цели. Термин «производное» также используется для описания всех сольватов, например гидратов или аддуктов (напр., аддуктов со спиртами), активных метаболитов и солей родительского соединения. Тип соли, которая может быть получена, зависит от природы остатков в соединении.

Например, кислотные группы, например, группы карбоновых кислот, могут образовывать, например, соли щелочных металлов или соли щелочноземельных металлов, (напр., соли натрия, соли калия, соли магния и соли кальция, а также соли иона четвертичного аммония и кислотно-аддитивные соли с аммиаком и физиологически переносимыми органическими аминами, такими как, например, триэтиламин, этаноламин или трис-(2-гидроксиэтил)амин). Основные группы могут образовывать кислотно-аддитивные соли, например, с неорганическими кислотами, такими как соляная кислота, серная кислота или фосфорная кислота, или с органическими карбоновыми кислотами и сульфокислотами, такими как уксусная кислота, лимонная кислота, бензойная кислота,

малеиновая кислота, фумаровая кислота, винная кислота, метансульфо-кислота или п-толуолсульфо-кислота. Соединения, которые одновременно содержат основную группу и кислотную группу, например, карбоксильную группу в дополнение к основным атомам азота, могут присутствовать в виде цвиттер-ионов. Соли могут быть получены  
5 обычными способами, известными специалистам в данной области, например, путем объединения соединения с неорганической или органической кислотой, или основанием в растворителе или разбавителе, или из других солей путем катионного обмена или анионного обмена.

Как используется в настоящем документе, «аналог» относится к химическому соединению, которое структурно подобно другим, но немного отличается по составу  
10 (например, в замене одного атома атомом другого элемента или в присутствии конкретной функциональной группы), но может или не может быть получено из родительского соединения. «Производное» отличается от «аналога» тем, что родительское соединение может быть исходным материалом для получения  
15 «производного», в то время как родительское соединение может не обязательно использоваться в качестве исходного материала для получения «аналога».

Любые диапазоны концентраций, диапазоны процентов или диапазоны соотношений, перечисляемые в настоящем документе, следует понимать, как включающие концентрации, проценты или соотношения любого целого в пределах этого диапазона  
20 и его частей, так же как и одной десятой и одной сотой целого, если не указано иное. Кроме того, любой диапазон чисел, приведенный в настоящем документе, относящийся к любому физическому признаку, такому как полимерные субъединицы, размер или толщина, следует понимать, как включающий любое целое число в пределах указанного диапазона, если не указано иное. Следует понимать, что термины "a" и "an",  
25 используемые выше и в другом месте настоящего документа, относятся к "одному или более" из перечисленных компонентов. Например, "a" полимер относится к одному полимеру или смеси, содержащей два или более полимеров. Как используется в настоящем документе, термин «около» относится к различиям, которые несущественны для рассматриваемой цели или функции.

### 30 Электрохимическое Декарбоксилирование

Ниже описан способ электролитического декарбоксилирования углеводной кислоты в электрохимической ячейке. Стадия электрохимического окислительного декарбоксилирования субстрата реагента может быть выполнена в субстрате реагента. В некоторых вариантах выполнения способы включают стадию электролитического  
35 декарбоксилирования реагента углеводной кислоты для получения углевода.

Реагент может быть выполнен в виде раствора, приводимого в контакт с электродом. Раствор включает в себя реагент и растворитель. Реагент может быть растворен в растворителе любым подходящим способом, включая перемешивание и/или нагревание в соответствующих случаях. Растворитель может быть любым растворителем, в котором  
40 реагент может растворяться в желаемой степени. Предпочтительно, растворитель является водным.

В одном варианте выполнения изобретения в качестве реагента может быть использована любая подходящая углеводная кислота для получения углевода в качестве продукта стадии электролитического декарбоксилирования. В одном варианте  
45 выполнения изобретения реагент представляет собой арабиноновую кислоту, а также производные, аналоги и соли реагентов. Подходящие реагенты включают производные и аналоги реагента углеводной кислоты и могут включать реагенты с химическими изменениями структуры, которые несущественно изменяют реактивность молекулы,

подвергающейся процессу электролитического декарбоксилирования для получения либо эритрозы, либо промежуточного продукта, который может быть преобразован в эритрозу.

5 Реакцию декарбоксилирования осуществляют электрохимически. В одном аспекте электролитическое декарбоксилирование реагента в растворе обеспечивает требуемый продукт или промежуточный продукт, который может быть затем превращен в требуемый продукт. В некоторых вариантах выполнения изобретения реагент представляет собой арабиноновую кислоту, такую как D- или L-арабиноновую кислоту, и продуктом является эритроза, такая как D- или L-эритроза.

10 В некоторых вариантах выполнения изобретения по меньшей мере около 10% кислоты нейтрализуется, то есть она существует в виде соответствующей соли. Например, раствор кислотного реагента может содержать около 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 или 100% нейтрализованных эквивалентов одного или нескольких кислотных реагентов. В некоторых вариантах выполнения изобретения нейтрализуется 10%-100% по меньшей мере одного реагента рибоновой кислоты или арабиноновой кислоты.

15 В одном аспекте рН или процент нейтрализации могут быть предоставлены и/или поддерживаться в пределах желаемого диапазона в течение всей реакции, например, с использованием разделенной электролитической ячейки с катионообменной мембраной и добавления гидроксида щелочного металла к анолиту. В другом аспекте рН или процент нейтрализации могут быть предоставлены и/или поддерживаться в пределах желаемого диапазона в течение всей реакции, например, путем одновременного прохождения анолита через два ряда электролитических ячеек, одного с разделенной электролитической ячейкой и другого с однокамерной ячейкой. Раствор реагента углеводной кислоты может иметь любой подходящий рН, чтобы обеспечить желаемую концентрацию диссоциированного реагента. Для раствора реагента, содержащего реагент арабиноновую кислоту, рН может быть от 3,0 до 6,0 в ходе реакции декарбоксилирования.

25 Не обязательно, остаточный реагент может быть рециркулирован путем отделения исходного материала от продуктов, например, путем использования катионообменной хроматографической смолы. Частично декарбоксилированный раствор углеводной кислоты может содержать как исходную углеводную кислоту (напр., арабиноновую кислоту), так и продукт (напр., эритрозу). Частично прореагировавший раствор может быть пропущен через слой или колонку с гранулами ионообменной смолы для хроматографического разделения реагентов и продукта.

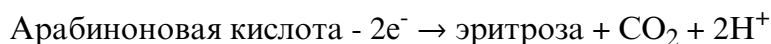
35 **Электролитический Аппарат**

Электрохимическое декарбоксилирование реагента углеводной кислоты может быть осуществлено с использованием двухкамерной электролитической ячейки, разделенной катионообменной мембраной. Электрохимическое декарбоксилирование осуществляется контактированием раствора, содержащего углеводную кислоту, с анодом, где реагент может быть декарбоксилирован. Контакт между материалом реагента и анодом может вызывать декарбоксилирование, приводящее к диоксиду углерода и углеводному продукту.

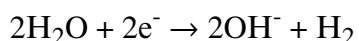
40 Ячейка содержит анод. Анод может быть выполнен из любого подходящего материала, такого как графит, пиролитический углерод, пропитанный или заполненный графит, стеклоуглерод, углеродная ткань или платина. В некоторых вариантах выполнения изобретения анод предпочтительно содержит углеродную реакционную поверхность, где может происходить окисление реагента кислоты. В одном варианте выполнения изобретения поверхность анода содержит высоко кристаллический

графитовый материал, такой как гибкий графит с графитовой фольгой. Другие материалы, такие как платина или золото, также могут быть использованы для формирования реактивной поверхности анода. В одном варианте выполнения изобретения реагент углеводной кислоты представляет собой арабиноновую кислоту и окисляется на или вблизи анодной поверхности реагента, образуя эритрозу.

Ячейка также содержит катод, где восстановление может происходить внутри электрохимической ячейки. Катод может быть сформирован из любого подходящего материала, имеющего желаемый уровень электропроводности, такого как нержавеющая сталь или никель. В одном варианте выполнения изобретения реакция декарбоксилирования на аноде может быть:



Реакция на противоположном электроде может быть:



Как правило, часть тока может быть потеряна на получение газа  $\text{O}_2$  на аноде.

Ячейка также содержит катионоселективную мембрану, разделяющую растворы анолита и католита и отсеки. Мембрана может включать, например, гетерогенную или гомогенную мембрану. Последняя может быть полимерной мембраной с сульфонатными или карбоксилатными ионообменными группами. Полимер может быть на основе углеводорода или фторуглерода. В качестве примера мембрана Nafion(R) 115 (DuPont (TM) Fuel Cell) представляет собой мембрану перфторсульфоновой кислоты, которая селективно транспортирует катионы.

В одном аспекте вода восстанавливается на или вблизи поверхности катода до гидроксид-иона и газообразного водорода. По мере протекания реакции катионы щелочных металлов переходят из анолита в католит через катионообменную мембрану и выступают в качестве противоионов к гидроксиду, генерируя раствор гидроксида щелочного металла.

Электрохимическая ячейка может быть сконфигурирована электрически в любой монополярной или биполярной конфигурации. В монополярной конфигурации электрический контакт выполнен на каждый электрод. В биполярной конфигурации каждый электрод имеет катодную и анодную сторону, и электрическое соединение выполнено только на электроды, расположенные на концах пакета ячеек, содержащего множество электродов.

#### Щелочное Окисление Углевода

В другом аспекте углеводная кислота может быть получена из подходящего исходного материала углевода щелочным окислением. В одном варианте выполнения изобретения углеводная кислота представляет собой арабиноновую кислоту, которую получают окислением исходного материала, содержащего глюкозу или фруктозу, газообразным кислородом в щелочном водном растворе (например, как описано в патентах США 4,125,559 и 5,831,078, включенных в настоящий документ посредством ссылки). Исходный материал может включать глюкозу, фруктозу или их смесь, и исходный материал подвергают реакции с гидроксидом щелочного металла и газообразным кислородом в водном растворе, сначала путем нагревания гидроксида щелочного металла в водном растворе до температуры между около  $30^\circ\text{C}$  и  $100^\circ\text{C}$ .

Исходный материал может быть D-гексозой, такой как D-глюкоза, D-фруктозой или D-маннозой, которые могут присутствовать в различных кольцевых формах (пиранозы или фуранозы) и в виде различных диастереомеров, таких как (альфа)-D-глюкопираноза и (бета)-D-глюкопираноза. Исходный материал может быть подвергнут взаимодействию

с гидроксидом щелочного металла в стехиометрическом количестве или в избытке, с использованием, например, количества от 2 до 5 эквивалентов щелочного металла на моль D-гексозы. Например, гидроксидами щелочных металлов могут быть гидроксид натрия или гидроксид калия. Кислород предпочтительно используют в

5 стехиометрическом количестве или в избытке, но предпочтительно в количестве от 1 до 20 молей  $O_2$  на моль D-гексозы исходного материала. Реакция может быть проведена при температуре выше  $30^\circ C$  и давлении от около 1 до около 50 бар. Реакция может быть выполнена непрерывно или периодически в подходящем растворителе.

Альтернативно, фруктоза (такая как D-фруктоза) может быть преобразована в D-арабиноновую кислоту по реакции с газообразным кислородом в щелочной водном растворе, как описано в Dubourg and P. Naffa, "Oxydation des hexoses reducteur par l'oxygene en milieu alcalin", Memoires Presentes a la Societe Chimique, p. 1353, который включен в

10 настоящий документ посредством ссылки. Углеводная кислота также может быть получена посредством катализируемого благородным металлом щелочного окисления альдозы и альдозидов. В конкретном варианте выполнения углеводная кислота

15 представляет собой арабиноновую кислоту, которая может быть получена окислением исходного материала, такого как D- или L-арабиноза, газообразным кислородом и катализатором на основе благородного металла в щелочном водном растворе, см.

Bright T. Kusema, Betiana C. Campo, **Päivi Mäki-Arvela**, Tapio Salmi, Dmitry Yu. Murzin, "Selective catalytic oxidation of arabinose - A comparison of gold and palladium catalysts", Applied Catalysis A: General 386 (2010): 101-108, включенный в настоящий документ

20 посредством ссылки.

Глюконовая кислота может быть получена окислением глюкозы газообразным

25 кислородом и катализатором на основе благородного металла в щелочном водном растворе, например, как описано в Ivana Dencicl, Jan Meuldijkl, Mart Croon1, Volker Hessel "From a Review of Noble Metal versus Enzyme Catalysts for Glucose Oxidation Under Conventional Conditions Towards a Process Design Analysis for Continuous-flow Operation,"

30 Journal of Flow Chemistry 1 (August 2011): 13-23, включенном в настоящий документ посредством ссылки. Метил-d-глюкуронопиранозид можно получить окислением глюкозы газообразным кислородом и катализатором на основе благородного металла

35 в щелочном водном растворе, например, как описано в A.P. Markusse, B.F.M. Kuster, J.C. Schouten, "Platinum catalysed aqueous methyl-d-glucopyranoside oxidation in a multiphase redox-cycle reactor," Catalysis Today 66 (2001) 191-197, включенном в настоящий документ посредством ссылки.

Гидроксид щелочного металла, используемый для получения реагента углеводной кислоты, может быть получен в катодном пространстве электролитической ячейки, описанной в настоящем документе, во время предшествующего или одновременного

40 декарбоксилирования углеводной кислоты.

#### Примеры

Следующие примеры следует рассматривать как иллюстрирование различных аспектов изобретения и они не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения, который определяется прилагаемой формулой изобретения.

#### Пример 1

45 Электрохимическую ячейку пластинчатого и рамного типа получали с использованием  $0,12\text{ м}^2$  анода,  $0,12\text{ м}^2$  катода, мембраны, разделяющей камеру и обеспечивающей турбулентность пластиковой сетки между электродами и мембраной на каждой стороне. Анод представлял собой графитовую фольгу, и катод представлял

собой лист Nickel 200. Мембрана представляла собой катионообменную мембрану FumaTech FKB. Анод и катод были обернуты полиэтиленовыми непрерывными рамками, которые распределяли поток раствора через поверхность электрода. Поток анолита через электрохимическую ячейку контролировали с линейной скоростью потока 7 см в секунду через анод, и скорость потока католита была установлена соответствующей. Питание на ячейку подавали с помощью внешнего источника питания при плотности тока 150 мА/см<sup>2</sup>. Начальный анолит состоял из 2,5 Молярного раствора арабоновой кислоты, которая была на 100% нейтрализованной и в виде натриевой соли. Для поддержания желаемой нейтрализации арабоновой кислоты (рН 5,15 в баке анолита), в бак анолита подавали гидроксид натрия. Раствором католита был 1,89 М гидроксид натрия, концентрация которого поддерживалась (+/- 0,2 Молярная) на протяжении электролиза добавлением деионизированной воды.

Электролиз осуществляли до прохождения 402 ампер-часов заряда; выход по току для образования эритрозы и гидроксида натрия был измерен как 91% и 87% соответственно.

#### Пример 2

В следующем примере использовали ту же ячейку и электролиз проводили как в Примере 1; измененным параметром была концентрация католита гидроксида натрия. Концентрацию католита поддерживали между 4,4 и 4,7 М гидроксида натрия добавлением деионизированной воды. Электролиз продолжали до прохождения 402 ампер-часов заряда. Выход по току для образования эритрозы был измерен как 87%. Выход по току для образования гидроксида натрия в католите был 64%. Эта обратная миграция гидроксида уменьшала количество каустической добавки, необходимое для поддержания нейтрализации анолита до 3,3 моль (по сравнению с 6,7 моль, когда был использован 2 М католит гидроксид натрия).

#### Пример 3

В следующем примере использовали ту же ячейку и электролиз проводили, как в Примере 1. В этом эксперименте концентрацию католита поддерживали на уровне 5 М гидроксида натрия добавлением деионизированной воды. Нейтрализацию арабоновой кислоты поддерживали добавлением 5,3 М гидроксида натрия, который получали как католит в течение декарбоксилирования арабоновой кислоты с использованием условий, описанных в Примере 1. Выход по току для образования эритрозы был 92%.

#### Пример 4

Способ по примеру 1 был повторен с анолитами, состоящими из 2,5 М D-глюконовой кислоты, 2,5 Молярной D-глюкуроновой кислоты и 2,5 Молярной D-галактуроновой кислоты. В способе декарбоксилировали D-глюконовую кислоту с образованием D-арабинозы с выходом по току 100%. В способе декарбоксилировали D-глюкуроновую кислоту с получением ксило-пент-1,5-диозы с выходом по току 49%. В способе декарбоксилировали D-галактуроновую кислоту с получением L-арабино-1,5-диозы с выходом по току 20%.

#### Пример 5

Способ по примеру 2 использовали для получения 5,4 М гидроксида натрия. 100 г 20% мас./мас. раствора D-глюкозы помещали в реакционный сосуд высокого давления, снабженный газовой шахтной турбиной. Сосуд продували кислородом, а затем доводили до давления 50 бар кислорода с температурой, поддерживаемой при 45°C. Добавляли 0,244 моль гидроксида натрия из примера 2 в течение 72 минут, после чего проводили реакцию еще в течение 25 минут. В результате реакции получили 17 граммов арабоната натрия.

## (57) Формула изобретения

1. Способ декарбоксилирования углеводной кислоты в электрохимической ячейке, включающий:

5 обеспечение электрохимической ячейки, имеющей две камеры, разделенные катионной мембраной для переноса моновалентных катионов между двумя камерами, причем первая камера содержит катод и анод и вторая камера содержит углеводную кислоту, анод и катод, причем углеводная кислота по меньшей мере на 10% нейтрализована в виде соли указанного моновалентного катиона;

10 подачу электрического тока в указанную ячейку с образованием альдегида углевода в анолите и гидроксид-иона моновалентного катиона в катодите;

индуцирование миграции указанного гидроксид-иона через катионную мембрану от катода к аноду, причем указанная катионная мембрана является проницаемой для гидроксид-иона, чтобы по меньшей мере частично поддерживать отношение

15 моновалентного катиона к углеводной кислоте;

добавление гидроксида катиона, выбранного из группы, состоящей из: гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида лития и гидроксида аммония, к аноду;

причем выход по току для переноса моновалентного катиона через катионообменную мембрану составляет менее 90%; и

20 причем отношение моновалентного катиона к углеводной кислоте в анолите поддерживается так, чтобы сохранить нейтрализацию доступной углеводной кислоты для декарбоксилирования.

2. Способ по п. 1, в котором добавленный в анолит гидроксид моновалентного катиона получен в катодите разделенной ячейки при декарбоксилировании углеводной

25 кислоты.

3. Способ по п. 1, в котором отношение моновалентного катиона к углеводной кислоте по меньшей мере частично поддерживается путем параллельного циркулирования раствора углеводной кислоты через два набора электролитических

30 камер, разделенными катионной мембраной, а второй представляет собой неразделенную ячейку.

4. Способ по п. 1, в котором углеводная кислота выбрана из группы, состоящей из: арабиноновой кислоты, d-глюконовой кислоты, метил-d-глюкуронозида, d-глюкуроновой кислоты, d-галактуриновой кислоты.

35 5. Способ по п. 2, в котором углеводная кислота выбрана из группы, состоящей из: арабиноновой кислоты, d-глюконовой кислоты, метил-d-глюкуронозида, d-глюкуроновой кислоты, d-галактуриновой кислоты.

40 6. Способ по п. 3, в котором углеводная кислота выбрана из группы, состоящей из: арабиноновой кислоты, d-глюконовой кислоты, метил-d-глюкуронозида, d-глюкуроновой кислоты, d-галактуриновой кислоты.

7. Способ по п. 4, в котором углеводная кислота является арабиноновой кислотой.

8. Способ по п. 5, в котором углеводная кислота является арабиноновой кислотой.

9. Способ по п. 6, в котором углеводная кислота является арабиноновой кислотой.

45 10. Способ по п. 1, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в катодите.

11. Способ по п. 2, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в катодите.

12. Способ по п. 3, в котором углеводная кислота получена с использованием

гидроксид-иона, полученного в католите.

13. Способ по п. 4, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

14. Способ по п. 5, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

15. Способ по п. 6, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

16. Способ по п. 7, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

17. Способ по п. 8, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

18. Способ по п. 9, в котором углеводная кислота получена с использованием гидроксид-иона, полученного в католите.

15

20

25

30

35

40

45