

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG
(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum

20. Juni 2013 (20.06.2013)



W I P O I P C T



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/087613 AI

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07D 307/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/075055

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Dezember 2012 (11.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
11193157.2 13. Dezember 2011 (13.12.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(71) Anmelder (nur für CY): **BASF SCHWEIZ AG** [CH/CH];
Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **BACKES, Rene** [DE/DE];
Friedrichstr. 38, 68623 Lampertheim (DE). **BLANK,
Benoît** [DE/DE]; Lange Rötterstraße 70, 68167 Mannheim
(DE). **KINDLER, Alois** [DE/DE]; Rosenweg 3, 67269
Grünstadt (DE). **FELDNER, Carmen** [DE/DE]; Brüsseler
Ring 42, 67069 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen
(DE).

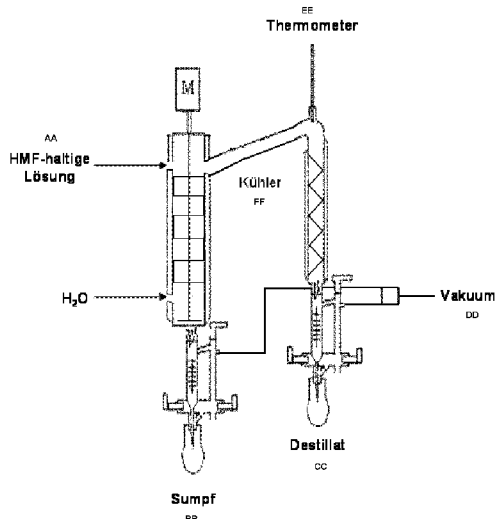
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PREPARATION OF 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) FROM HEXOSE SOLUTIONS IN THE PRESENCE
OF STEAM

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (HMF) AUS HEXOSELÖSUNGEN IN
GEGENWART VON WASSERDAMPF

Abb. 1



AA HMF-containing solution
BB Bottoms
CC Distillate
DD Vacuum
EE Thermometer
FF Condenser

(57) Abstract: A process for preparing 5-hydroxymethylfurfural (HMF), characterized in that a) Solutions (called starting Solution hereinafter) comprising a hexose and an organic solvent having a boiling point greater than 200°C (at Standard pressure) (called high boilers for short) and steam are supplied to a reaction vessel, b) a conversion of the hexose to HMF in the presence of steam with simultaneous distillative removal of the HMF is effected in the reaction vessel and c) the distillate obtained is an aqueous, HMF-containing Solution (called distillate hereinafter).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), dadurch gekennzeichnet, dass a) Lösungen (im Nachfolgenden Ausgangs-Lösung genannt), welche -eine Hexose und -ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt größer 200°C (bei Normaldruck) enthalten (kurz Hochsieder genannt), und Wasserdampf einem Reaktionsgefäß zugeführt werden, b) in dem Reaktionsgefäß eine Umsetzung der Hexose zu HMF in Gegenwart von Wasserdampf bei gleichzeitiger destillativer Abtrennung des HMF erfolgt und c) als Destillat eine wässrige, HMF-enhaltende Lösung (im Nachfolgenden Destillat genannt) erhalten wird.

WO 2013/087613 A1

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus Hexoselösungen in Gegenwart von Wasserdampf

Beschreibung

5

Die vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

10

a) Lösungen (im Nachfolgenden Ausgangs-Lösung genannt), welche

- eine Hexose und
- ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt größer 200°C (bei Normaldruck) enthalten (kurz Hochsieder genannt),

15

und Wasserdampf einem Reaktionsgefäß zugeführt werden,

b) in dem Reaktionsgefäß eine Umsetzung der Hexose zu HMF in Gegenwart von Wasserdampf bei gleichzeitiger destillativer Abtrennung des HMF erfolgt und

20

c) als Destillat eine wässrige, HMF- enthaltende Lösung (im Nachfolgenden Destillat genannt) erhalten wird.

25

Für chemische Synthesen sind zunehmend Verbindungen von Bedeutung, die aus nachwachsenden Rohstoffen erhalten werden und durch chemische Umsetzungen leicht in technisch anwendbare Verbindungen überführt werden können.

30

In diesem Zusammenhang ist 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) bekannt, welches durch unterschiedliche Verfahren aus Hexosen hergestellt werden kann. Aus HMF ist z.B. leicht 2,5-Furandicarbonsäure erhältlich, welche als Dicarbonsäure zur Herstellung von Polymeren, wie Polyester oder Polyurethane, geeignet ist, und andere Dicarbonsäuren aus nicht nachwachsenden Rohstoffen in technischen Anwendungen ersetzen kann.

35

HMF wird in der Regel durch sauer katalysierte Dehydratisierung von Hexosen wie Glucose oder Fructose hergestellt.

40

Als Reaktionsprodukt werden saure Lösungen erhalten, welche neben dem HMF nicht umgesetzte Ausgangsstoffe und/oder Nebenprodukte enthalten. Bei der HMF-Synthese erfolgt in der Regel nur ein Teilumsatz der Ausgangsstoffe, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Im Allgemeinen enthalten die erhaltenen Lösungen daher nicht umgesetzte Ausgangsstoffe wie Hexosen oder aus Hexosen aufgebaute Oligomere oder Polymere. Bei höheren Umsätzen nimmt die Menge an Nebenprodukten zu.

Die Abtrennung des HMF aus der Reaktionslösung, welche Ausgangsstoffe oder Nebenprodukte der HMF-Synthese enthalten, ist aufwendig und erschwert die Zugänglichkeit von HMF.

So beschreiben Feroz Kabir Kazi et al. in Chem. Eng. J. 169 (2011), Seiten 329-338 die Abtrennung des HMF von der sauren Reaktionslösung durch ein aufwendiges Extraktionsverfahren unter Verwendung eines organischen Lösemittels (Butanol); es wird eine Lösung von HMF in Butanol erhalten.

Aus DE-A 3601281 ist ein chromatographisches Abtrennverfahren bekannt, bei dem zunächst jegliche organische Lösemittel entfernt werden und die wässrige HMF-Lösung mit einer Ionenaustauschersäule aufgetrennt wird. Die gewonnene HMF-Fraktion wird kristallisiert.

Eine weitere Methode, HMF aus der Reaktionslösung abzutrennen, ist die Umwandlung des HMF in eine andere, leichter abtrennbare Verbindung, gegebenenfalls gefolgt von einer Rückumwandlung in HMF nach erfolgter Abtrennung. So wird HMF nach Mark Mascall und Edward B. Nikitin in 2008 Angew. Chemie Vol. 47, Seiten 7924-7926 in das stabilere 5-Chlormethylfurfural umgewandelt und anschließend wieder in HMF oder dessen Derivate überführt. Alternativ werden nach EP-A 1834950 die Ether bzw. nach EP-A 1834951 die Ester des HMF hergestellt, welche sich nach erfolgter Abtrennung direkt für weitere Synthesen eignen.

Haru Kawamoto, Shinya Saito et al. beschreiben in J. Wood Sci. (2007), 53, Seiten 127 - 133 die Pyrolyse von Cellulose unter Bildung von Levoglucosenon, Furfural und/oder HMF unter verschiedenen Bedingungen, auch bei Zufuhr von Wasserdampf.

HMF sollte für weitere Synthesen in möglichst reiner Form vorliegen. Für weitere Synthesen sind insbesondere wässrige Lösungen von HMF geeignet, welche Nebenprodukte oder restliche Ausgangsstoffe nicht oder allenfalls in sehr geringen Mengen enthält. Bisher bekannte Verfahren, HMF oder dessen wässrige Lösungen mit ausreichender Reinheit herzustellen, sind äußerst aufwendig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher ein Verfahren, mit dem HMF in möglichst einfacher und effektiver Weise hergestellt werden kann, HMF gleichzeitig in möglichst reiner Form erhalten wird und HMF daher von umgesetzten Ausgangsstoffen oder Nebenprodukten der Synthese unmittelbar möglichst vollständig abgetrennt wird.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird HMF in Gegenwart von Wasserdampf hergestellt und unmittelbar von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen der HMF-Synthese abgetrennt.

Zu Verfahrensschritt a)

Im Verfahrensschritt a) werden Lösungen (im Nachfolgenden Ausgangs-Lösung genannt), welche

- 5 - eine Hexose und
 - ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt größer 200°C (bei Normaldruck) enthalten (kurz Hochsieder genannt),

und Wasserdampf einem Reaktionsgefäß zugeführt.

10

Bei der Hexose handelt es sich vorzugsweise um Fructose, Glucose oder Gemische von Fructose und Glucose. Besonders bevorzugt handelt es sich um Fructose oder Gemische von Fructose mit Glucose.

15

Die Ausgangs-Lösung kann auch Nebenprodukte oder Ausgangsprodukte aus der Herstellung der Hexose enthalten. Zum Beispiel können Hexosen durch Abbau von Polymeren wie Cellulose oder Stärke gewonnen werden. Daher kann die Ausgangs-Lösung noch Restmengen an derartigen Polymeren oder deren oligomere Abbauprodukte enthalten.

20

Vorzugsweise enthält die Ausgangs-Lösung 1 bis 40 Gew. % Hexose, besonders bevorzugt 5 bis 30 Gew. % Hexose, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangs-Lösung.

Vorzugsweise enthält die Ausgangslösung weniger als 10 Gew. %, insbesondere weniger als 5 Gew. % und besonders bevorzugt weniger als 1 Gew. % an Nebenprodukten oder Ausgangs-

25

Stoffen aus der Herstellung von Hexosen. Insbesondere ist die Ausgangs-Lösung im Wesentlichen frei von Nebenprodukten und Ausgangsstoffen aus der Herstellung von Hexosen.

Die Ausgangs-Lösung enthält weiterhin ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt größer 200°C (bei Normaldruck), insbesondere größer 250°C (im Nachfolgenden kurz Hochsieder genannt).

30

Als Hochsieder in Betracht kommen hydrophile Lösemittel; es kann sich um protische, hydrophile organische Lösemittel, z. B. Alkohole, oder aprotische hydrophile Lösemittel, z. B. Ether oder Ketone, wie Dimethylsulfoxid, handeln.

35

Im Rahmen dieser Erfindung bevorzugte Hochsieder sind Polyether. Die Polyether haben vorzugsweise einen Schmelzpunkt kleiner 60°C, insbesondere kleiner 30°C (bei Normaldruck, 1 bar); besonders bevorzugte Polyether sind bei 20°C (Normaldruck) flüssig.

40

Die Polyether enthalten mindestens zwei Ethergruppen. Vorzugsweise enthalten die Polyether mindestens 3, insbesondere mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 6 Ethergruppen.

4

Im Allgemeinen enthalten sie nicht mehr als 40, insbesondere nicht mehr als 30 Ethergruppen, besonders bevorzugt nicht mehr als 20 Ethergruppen.

5 In einer besonderen Ausführungsform enthalten die Polyether keine Heteroatome außer Sauerstoff in Form von Ethergruppen und gegebenenfalls Hydroxylgruppen.

Insbesondere handelt es sich um aliphatische Polyether, besonders bevorzugte Polyether sind Polyalkylenglycole, wobei die endständigen Hydroxylgruppen mit Alkylgruppen, insbesondere C1- bis C4-Alkylgruppen verethert sein können.

10

Bei den Alkylengruppen der Polyalkylenglycole kann es sich z.B. um C2- bis C10-, insbesondere um C2- bis C4-Alkylengruppen, wie Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppen handeln. Die Polyalkylenglycole können auch verschiedene Alkylengruppen enthalten, z.B. in Form von Blö-

15

Ganz besonders bevorzugt sind daher Poly-C2-bis C4-alkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycol, deren endständige Hydroxylgruppen gegebenenfalls mit Alkylgruppen verethert sein können; die Anzahl der wiederkehrenden Alkylenethergruppen entspricht der vorstehenden Anzahl der Ethergruppen, insbesondere ist die Anzahl der wiederkehrenden Alkylenethergruppen 20 4 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 20. Die endständigen Hydroxylgruppen der Polyalkylenglycole können mit Alkylgruppen, insbesondere C1-bis C4-Alkylgruppen, verethert sein.

Die Ausgangs-Lösung kann den vorstehenden Hochsieder als einziges Lösemittel enthalten. In diesem Fall ist die Hexose in dem Hochsieder gelöst.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Ausgangs-Lösung neben dem Hochsieder mindestens ein weiteres Lösemittel. Bei dem weiteren Lösemittel kann es sich insbesondere um Wasser oder hydrophile organische Lösemittel mit einem Siedepunkt kleiner 200°C (Niedrigsieder), in denen die verwendete Hexose vorzugsweise löslich sein sollte, oder Gemischen von 30 Wasser mit Niedersiedern handeln.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem weiteren Lösemittel um Wasser. Die Ausgangs-Lösung ist daher besonders bevorzugt eine wässrige Lösung.

35 In einer besonderen Ausführungsform enthält die Ausgangslösung als Lösemittel ausschließlich Wasser und den Hochsieder.

Die Ausgangs-Lösung enthält den Hochsieder, insbesondere den Polyether, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 90 Gew. %, insbesondere von 30 bis 80 Gew. %, besonders bevorzugt von 40 50 bis 70 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Ausgangs-Lösung

5

Vorzugsweise ist der Gehalt der Ausgangs-Lösung an Niedrigsiedern kleiner 50 Gew. %, insbesondere kleiner 30 Gew. % und besonders bevorzugt kleiner 20 Gew. %.

- 5 Die Ausgangs-Lösung enthält weiterhin vorzugsweise eine Säure. Säuren katalysieren die Umsetzung von Hexose zu HMF. Als Säuren in Betracht kommen heterogene Säuren, welche in der Ausgangs-Lösung dispergiert sind oder homogene Säuren, welche in der Ausgangs-Lösung gelöst sind.

- 10 Vorzugsweise enthält die Ausgangs-Lösung eine homogene Säure. Als homogene Säuren kommen beliebige anorganische oder organische Säuren in Betracht. Exemplarisch genannt seien para-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure (MeOSOsH), Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure. Die Ausgangs-Lösung enthält die Säure vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 mol% (bezogen auf die Hexose), besonders bevorzugt von 0,1 bis 5 mol%.

- 15 Bevorzugte Ausgangs-Lösungen enthalten z. B.

1 bis 40 Gew. % Hexose

5 bis 90 Gew. % Hochsieder, vorzugsweise Polyether

1 bis 50 Gew. % Wasser

- 20 0,1 bis 10 mol % Säure (bezogen auf die Hexose)

0 bis 10 Gew. % sonstige Bestandteile, z. B. Nebenprodukte aus der Synthese der Hexose,

bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

- 25 Besonders bevorzugte Ausgangs-Lösungen enthalten z. B.

5 bis 30 Gew. % Hexose

30 bis 80 Gew. % Hochsieder, vorzugsweise Polyether

10 bis 50 Gew. % Wasser

- 30 0,1 bis 5 mol % Säure (bezogen auf die Hexose)

0 bis 5 Gew. % sonstige Bestandteile, z. B. Nebenprodukte aus der Synthese der Hexose,

bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung.

- 35 Die vorstehend beschriebene Ausgangs-Lösung und Wasserdampf werden einem Reaktionsgefäß zugeführt.

Zu Verfahrensschritt b)

- 40 In Verfahrensschritt b) erfolgt die Umsetzung der Ausgangs-Lösung zu HMF in Verbindung mit einer für sich genommen bekannten Wasserdampfdestillation. Dazu wird die Ausgangs-Lösung mit dem Wasserdampf im Reaktionsgefäß in Kontakt gebracht.

Die Behandlung der Ausgangs-Lösung mit Wasserdampf erfolgt vorzugsweise bei vermindertem Druck, in Betracht kommt insbesondere ein Druck von 1 bis 300 mbar. Insbesondere beträgt der Druck im Reaktionsgefäß 1 bis 100 mbar, besonders bevorzugt 1 bis 50 mbar und in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform 1 bis 40 bzw. 1 bis 35 mbar.

Die Behandlung der Ausgangs-Lösung mit Wasserdampf erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur der Ausgangs-Lösung von 100 bis 200°C, besonders bevorzugt von 120 bis 180°C und besonders bevorzugt von 140 bis 180°C und ganz besonders bevorzugt 150 bis 180°C.

10

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich betrieben.

Dazu wird die Ausgangs-Lösung und der Wasserdampf dem Reaktionsgefäß kontinuierlich zugeführt und das erhaltene Produkt, bzw. Destillat, kontinuierlich abgeführt.

15

Die Volumenströme hängen von der Größe und Trennleistung des gewählten Reaktionsgefäßes ab.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis des zugeführten Volumen an Wasserdampf zum Volumen der zugeführten Ausgangs-Lösung in einem Bereich von 0,5 bis 2 Volumeneinheiten Wasserdampf auf 1 Volumeneinheit Ausgangs-Lösung, besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 1,5 Volumeneinheiten Wasserdampf auf 1 Volumeneinheit Ausgangs-Lösung und insbesondere 0,8 bis 1,2 Volumeneinheiten Wasserdampf auf 1 Volumeneinheit Ausgangs-Lösung.

25

Als Reaktionsgefäß eignen sich übliche Verdampfer, welche für die Zufuhr von Ausgangs-Lösung und Wasserdampf und insbesondere für vorstehend beschriebene kontinuierliche Verfahrensweise eingerichtet sind.

Bevorzugte Verdampfer sind Dünnschichtverdampfer. Bei denen die Ausgangs-Lösung im Verdampfer als Flüssigkeitsfilm vorliegt.

Besonders bevorzugt sind vertikale Dünnschichtverdampfer; derartige vertikale Dünnschichtverdampfer sind unter Gerätebezeichnungen wie „Luwa“ oder insbesondere „Sambay“ bekannt.

35

Bei den bevorzugten vertikalen Dünnschichtverdampfern handelt es sich letztlich um ein senkrechtes Rohr mit innenliegenden Vorrichtungen zur Verteilung und Durchmischung der Ausgangs-Lösung und außenliegenden Vorrichtungen zur Beheizung der Rohrwand.

Die Ausgangs-Lösung wird vorzugsweise im oberen Teil des Dünnschichtverdampfers zugeführt und als Film auf die beheizte Rohrwand verteilt. Wasserdampf kann dem Verdampfer, vorzugsweise dem Dünnschichtverdampfer, zusammen mit der Ausgangs-Lösung oder an einer

40

beliebigen anderen Stelle des Verdampfers zugeführt werden. Die Ausgangs-Lösung und der Wasserdampf können in dem Verdampfer in gleicher Richtung (Gleichstrom) oder entgegengesetzt (Gegenstrom) geführt werden.

- 5 Vorzugsweise wird der Wasserdampf im Gegenstrom zur Ausgangs-Lösung geführt. Dazu werden die Ausgangs-Lösung insbesondere im oberen Teil des Verdampfers und der Wasserdampf im unteren Teil des Verdampfers zugeführt.

- 10 Der Wasserdampf und die flüchtigen Bestandteile der Ausgangs-Lösung werden vorzugsweise über einen Abscheider am Kopf des Verdampfers ausgeführt und kondensiert (Destillat).

Die nichtflüchtigen Bestandteile durchlaufen den Verdampfer und werden als flüssiges Sumpfprodukt abgetrennt.

- 15 Abbildung 1 zeigt eine entsprechende Apparatur aus Dünnschichtverdampfer (Sambay) und Vorrichtung zur Kondensation.

- 20 Die Reaktion in Verfahrensschritt b) kann je nach Wunsch so durchgeführt werden, dass nur ein Teilumsatz der Hexose zum HMF oder ein vollständiger Umsatz der Hexose zu HMF erfolgt. Bei einem Teilumsatz kann nicht umgesetzte Hexose erneut umgesetzt werden, bei einem vollständigen Umsatz kann es vermehrt zur Bildung von Nebenprodukten, insbesondere sogenannten Huminen, das sind Oligomere des HMF, kommen.

- 25 Vorzugsweise werden mindestens 40 Gew. %, insbesondere mindestens 60 Gew.% und in einer besonderen Ausführungsform mindestens 80 Gew. % der Hexose umgesetzt.

Zu Verfahrensschritt c)

- 30 Als Destillat wird eine wässrige, HMF- enthaltende Lösung erhalten. Das Destillat enthält das bei der Umsetzung entstandene HMF und Wasser aus der Wasserdampfdestillation.

Das Destillat enthält insbesondere mehr als 60%, insbesondere mehr als 80% des bei der Umsetzung insgesamt erhaltenen HMF.

- 35 Darüber hinaus kann das Destillat auch Hochsieder enthalten. Im Falle der Verwendung von Polyether als Hochsieder, enthält das Destillat keinen oder nur geringe Mengen an Hochsieder; der Gehalt an Polyether im Destillat ist dann insbesondere kleiner 5 Gew. %, vorzugsweise kleiner 2 Gew. % und besonders bevorzugt kleiner 1 bzw. kleiner 0,5 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht des Destillats.

Nebenprodukte, die bei der Umsetzung der Hexose zu HMF entstehen sind insbesondere Humine (Oligomere des HMF). Die Humine fallen beim erfindungsgemäßen Verfahren im Wesentlichen nicht im Destillat sondern im Sumpf (siehe Abbildung 1) an.

- 5 Das Destillat enthält daher keine oder nur sehr geringe Mengen an Huminen; der Gehalt an Huminen im Destillat ist im Allgemeinen kleiner 2, insbesondere kleiner 0,5 und besonders bevorzugt kleiner 0,1 Gew. %. Das Destillat ist klar und hat eine leichte Gelbfärbung.

- 10 Weiterhin enthält das Destillat keine oder nur geringe Mengen an nicht umgesetzter Hexose; nicht umgesetzte Hexose befindet sich überwiegend im Sumpf.

Der Gehalt an nicht umgesetzter Hexose im Destillat ist im Allgemeinen kleiner 5 Gew. %, insbesondere kleiner 2 Gew. % und besonders bevorzugt kleiner 1 Gew. %.

- 15 Es ist ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass Nebenprodukte der HMF Synthese, Polyether als Hochsieder und nicht umgesetzte Hexose im Wesentlichen im Sumpf anfallen.

- 20 HMF wird beim erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren direkt als Destillat mit hoher Reinheit erhalten. Das erfindungsgemäße Verfahren ist daher ein einfaches und effektives Verfahren zur Herstellung von HMF und gleichzeitigen Abtrennung von HMF von Nebenprodukten und nicht umgesetzten Ausgangsstoffen.

- 25 Das Destillat eignet sich für chemische Synthesen, bei denen HMF als Ausgangsstoff eingesetzt wird. Insbesondere eignet sich das Destillat für chemische Synthesen bei denen der Ausgangsstoff HMF in hoher Reinheit gewünscht oder benötigt wird. Exemplarisch sei hier die Verwendung der Produkt-Lösung zur Herstellung von 2,5-Furandicarbonsäure oder von 2,5-Bis-(hydroxymethyl)furan genannt.

Beispiele

Beispiel 1:

in-situ Dehydratisierung von Fructose und Isolation von HMF mittels Wasserdampfdestillation

5

Ausgangs-Lösung

Die Ausgangs-Lösungen wurden erhalten durch Mischen von Reinsubstanzen.

Die Ausgangs-Lösungen enthielten Fructose, Hochsieder, Säure und Wasser (siehe Tabelle).

10

Als Hochsieder wurden verwendet:

DMSO: Dimethylsulfoxid

PEG-600: ein Polyethylenglycol mit einem Molekulargewicht von 600

Tetraglyme: Tetraethylenglycoldimethylether

15

Als Säuren wurden verwendet:

H₂SO₄: Schwefelsäure

p-TSA: para-Toluolsulfonsäure

MSA: Methansulfonsäure

20

Oxalsäure

Durchführung der Wasserdampfdestillation

Die Wasserdampfdestillation wurde in der Apparatur gemäß Figur 1 durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einem Glassambay, der in Gegenstromfahrweise betrieben wird.

25

Die Ausgangs-Lösung wurde am Kopf zugeführt, der Wasserdampf im unteren Drittel.

Zusammensetzung der Ausgangs-Lösung für verschiedene Hochsieder sowie die gewählten Temperaturen und Drücke sind in der Tabelle aufgeführt.

30

Die angegebene Temperatur ist diejenige des Heizmediums an der Rohraußenwand, welche in guter Näherung derjenigen des flüssigen Film der Ausgangs-Lösung an der Rohrrinnenwand entspricht.

35

Die Versuche wurden kontinuierlich durchgeführt, nach jeder neuen Temperatur- und Druckeinstellung wurde gewartet bis ein stationärer Zustand erreicht war.

Die Zusammensetzung wurde mittels HPLC bestimmt.

40

Die angegebenen Umsätze an Fructose ergeben sich aus den Restmengen an Fructose im Sumpf und Destillat; Fructose wurde umgesetzt zu HMF und zu Nebenprodukten (Huminen).

Die angegebenen katalytischen Mengen an Säure sind bezogen auf Fructose. Die Ausbeute HMF ist der prozentuale Anteil des HMF im Destillat bzw. im Sumpf, bezogen auf den Fructose-Gehalt in der Ausgangs-Lösung.

Hochsieder	Konz. Hochsieder [Gew. %]	Konz. Fructose [Gew. %]	Säure	Menge Säure [mol%, bezogen auf mol Fructose]	Tem- peratur [°C]	Druck [mbar]	Fructose [Gew. %] im		HMF [Gew. %] im		Umsatz an Fructose [%]	Ausbeute HMF [%]	
							Destillat	Sumpf	Destillat	Sumpf		Destillat	Sumpf
Tetraglyme	50	10	Oxalsäure	18	160	180	0,01	0,00	0,44	0,0	99,7	18,6	0,0
DMSO	90	10	H ₂ SO ₄	0,9	160	180	0,00	0,00	0,90	0,00	100,0	17,21	0,0
DMSO	90	10	H ₂ SO ₄	0,01	110	380	0,00	5,43	0,05	2,94	72,1	1,0	21,6
PEG-600	49	24	MSA	0,6	160	25	0,17	5,73	1,73	0,22	80,9	19,1	1,0
PEG-600	49	24	MSA	1,0	160	30	0,16	0,13	1,87	0,26	98,5	19,9	1,0
PEG-600	49	24	p-TSA	1,0	160	30	0,03	0,07	2,12	0,39	99,6	22,2	0
PEG-600	49	24	Oxalsäure	1,0	160	30	0,17	12,72	0,40	0,31	65,7	4,0	1,2

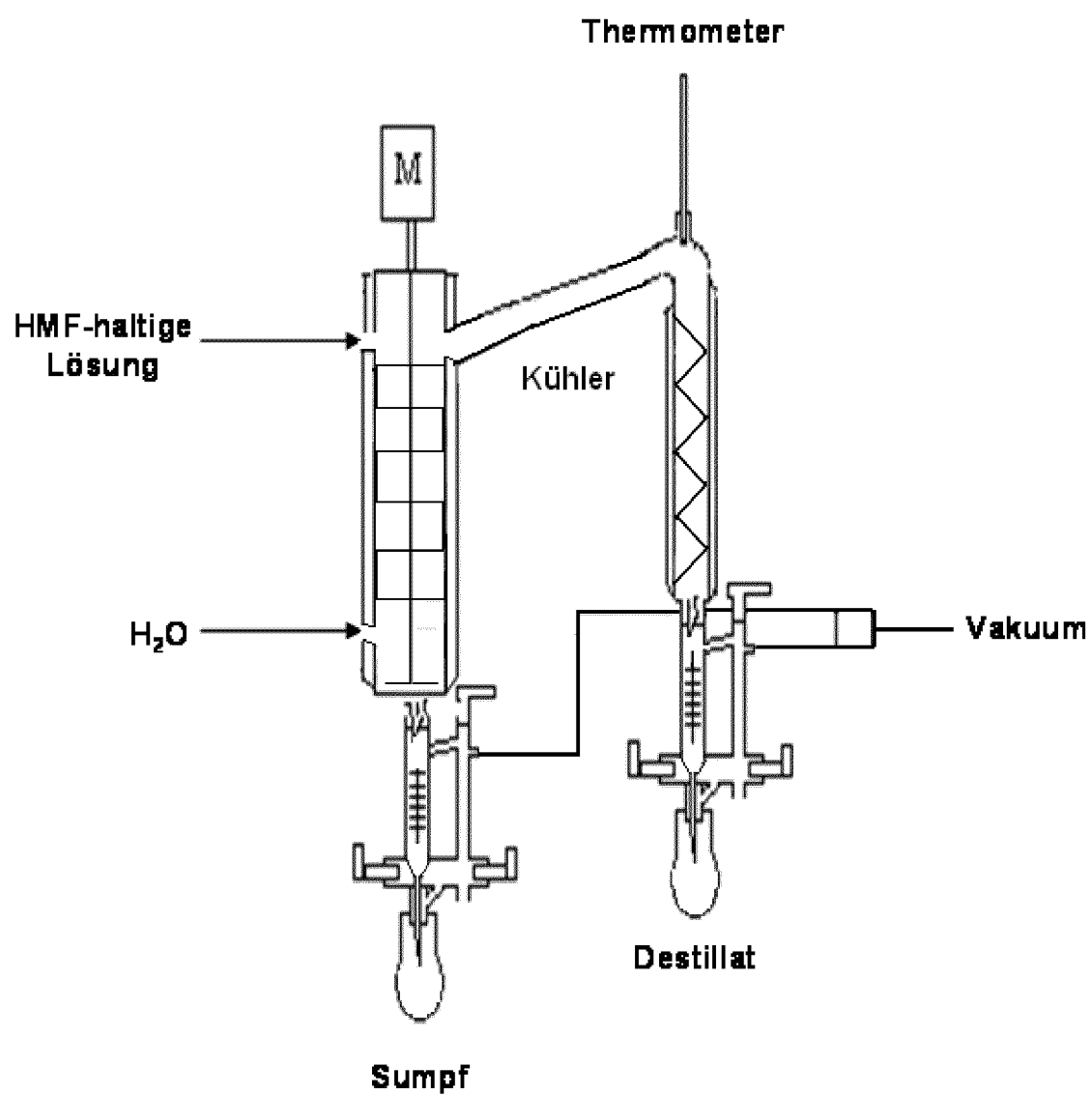
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF), dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- a) Lösungen (im Nachfolgenden Ausgangs-Lösung genannt), welche
- eine Hexose und
 - ein organisches Lösemittel mit einem Siedepunkt größer 200°C (bei Normal-
- 10
- druck) enthalten (kurz Hochsieder genannt),
und Wasserdampf einem Reaktionsgefäß zugeführt werden,
- b) in dem Reaktionsgefäß eine Umsetzung der Hexose zu HMF in Gegenwart von Wasserdampf bei gleichzeitiger destillativer Abtrennung des HMF erfolgt und
- 15
- c) als Destillat eine wässrige, HMF- enthaltende Lösung (im Nachfolgenden Destillat genannt) erhalten wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Hexose um Fructose, Glucose oder Gemische von Fructose und Glucose handelt.
- 20
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Hochsieder um einen Polyether handelt:
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyether um ein Poly- C2-bis C4-alkylen-glycol, dessen endständige Hydroxylgruppen gegebenenfalls mit C1-C4 Alkylgruppen verethert sind, handelt:
- 25
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangs-Lösung den Hochsieder in Mengen von 5 bis 90 Gew. % enthält.
- 30
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Ausgangs-Lösung um eine wässrige Lösung handelt.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung zu HMF in Gegenwart einer in der Ausgangs-Lösung löslichen Säure erfolgt.
- 35
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung zu HMF bei 100°C bis 200°C erfolgt.
- 40
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung zu HMF bei einem Druck von 1 bis 300 mbar erfolgt.

13

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird, wobei die Ausgangslösung und Wasserdampf dem Verdampfer kontinuierlich zugeführt werden und die Produkt-Lösung kontinuierlich abgeführt wird.
- 5
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Reaktionsgefäß um einen Dünnschichtverdampfer handelt.
- 10
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf im Gegenstrom zur Ausgangs-Lösung zugeführt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sich mehr als 60% des erhaltenen HMF im Destillat befinden.
- 15
14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Destillat zur Herstellung von 2,5-Furandicarbonsäure oder 2,5-Bis(hydroxymethyl)furan verwendet wird.

Abb. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/075055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07D307/46

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data, BEI LSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X, P	CN 102 399 203 A (UNIV ZHEJIANG) 4 April 2012 (2012-04-04)	1-14
Y, P	paragraphs [0025] , [0035] ; examples 3-6,9-12 , 13-16; table 2 -----	14
X	US 3 201 331 A (HUNTER ROBERT H) 17 August 1965 (1965-08-17)	1-14
Y	column 1, line 36 - column 2, line 57; examples -----	14
X	US 2 929 823 A (GARBER JOHN D ET AL) 22 March 1960 (1960-03-22)	1-14
Y	column 2, paragraph 5 - column 3, Paragraph 3; Claims 1,3,4; example 3 -----	14
Y	FR 2 663 933 AI (BEGHIN SAY SA [FR]) 3 January 1992 (1992-01-03) page 2; Claims ; example 2 -----	1-14
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 January 2013

Date of mailing of the international search report

30/01/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Härtlinger, Stefan

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
Y	<p>KÜSTER B F M: "5-Hydroxymethyl furfural (HMF) . A Review Focussi ng on i t s manufacture" , STARKE - STARCH, W I LEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol . 42, no. 8, 1 January 1990 (1990-01-01) , pages 314-321 , XP002463454, ISSN : 0038-9056, DOI : 10. 1002/STAR. 19900420808 page 316, right-hand col umn - page 317 , right-hand col umn page 318, l eft-hand col umn -----</p>	1-14
Y	<p>JUBEN N CHHEDA ET AL: "Producti on of 5-hydroxymethyl furfural and furfural by dehydrati on of bi omass-deri ved mono- and poly-sacchari des" , GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCI ETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol . 9, no. 4, 1 January 2007 (2007-01-01) , pages 342-350, XP008142504, ISSN : 1463-9262 , DOI : 10. 1039/B611568C [retri eved on 2007-01-17] page 342 , right-hand col umn , paragraph 2 page 343 - page 344, l eft-hand col umn page 345 page 348, right-hand col umn , l ast Paragraph - page 349 , l eft-hand col umn -----</p>	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/075055

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102399203	A	04-04-2012	NONE	

US 3201331	A	17-08-1965	NONE	

US 2929823	A	22-03-1960	NONE	

FR 2663933	A I	03-01-1992	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07D307/46

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data, BEI LSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	CN 102 399 203 A (UNIV ZHEJIANG) 4. April 2012 (2012-04-04)	1-14
Y, P	Absätze [0025] , [0035] ; Bei spi el e 3-6,9-12 , 13-16; Tabel l e 2 -----	14
X	US 3 201 331 A (HUNTER ROBERT H) 17. August 1965 (1965-08-17)	1-14
Y	Spal t e 1, Zei l e 36 - Spal t e 2, Zei l e 57; Bei spi el e -----	14
X	US 2 929 823 A (GARBER JOHN D ET AL) 22. März 1960 (1960-03-22)	1-14
Y	Spal t e 2, Absatz 5 - Spal t e 3, Absatz 3; Ansprüche 1,3,4; Bei spi el 3 -----	14
Y	FR 2 663 933 AI (BEGHIN SAY SA [FR]) 3. Januar 1992 (1992-01-03) Sei t e 2; Ansprüche; Bei spi el 2 ----- -/- .	1-14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

18. Januar 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30/01/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Härti nger, Stefan

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>KÜSTER B F M: "5-Hydroxymethyl furfural (HMF). A Review Focussing on its manufacture" , STARKE - STARCH, WILEY-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 42, Nr. 8, 1. Januar 1990 (1990-01-01) , Seiten 314-321 , XP002463454, ISSN: 0038-9056, DOI : 10.1002/STAR.19900420808 Seite 316, rechte Spalte - Seite 317 , rechte Spalte Seite 318, linke Spalte</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14
Y	<p>JUBEN N CHHEDA ET AL: "Production of 5-hydroxymethyl furfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides" , GREEN CHEMISTRY, ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, Bd. 9, Nr. 4, 1. Januar 2007 (2007-01-01) , Seiten 342-350, XP008142504, ISSN: 1463-9262 , DOI : 10.1039/B611568C [gefunden am 2007-01-17] Seite 342, rechte Spalte, Absatz 2 Seite 343 - Seite 344, linke Spalte Seite 345 Seite 348, rechte Spalte, letzter Absatz - Seite 349, linke Spalte</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/075055

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 102399203	A	04-04-2012	KEINE
US 3201331	A	17-08-1965	KEINE
US 2929823	A	22-03-1960	KEINE
FR 2663933	AI	03-01-1992	KEINE