

(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
29. Dezember 2016 (29.12.2016)



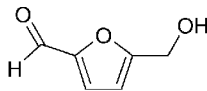
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/206909 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 307/46 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2016/061971
- (22) **Internationales Anmeldedatum:** 27. Mai 2016 (27.05.2016)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
15173701.2 24. Juni 2015 (24.06.2015) EP
- (71) **Anmelder:** **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Straße 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).
- (72) **Erfinder:** **BLANK, Benoit**; Graf-von-Oberndorff-Straße 23, 68535 Edingen-Neckarhausen (DE). **HOECKER, Johannes David**; Seckenheimer Straße 71, 68165 Mannheim (DE). **WERHAN, Holger**; An der Brennerei 8, 69231 Rauenberg (DE). **FRANK, Jürgen**; Altholzweg 31, 67065 Ludwigshafen (DE). **KINDLER, Alois**; Rosenweg 3, 67269 Grünstadt (DE). **PIEPENBRINK, Markus**; Rudolf-Hell-Straße 31, 69126 Heidelberg (DE). **BACKES, René**; Lerchenweg 3, 68623 Lampertheim (DE). **STAAL, Bastiaan Bram Pieter**; Dürkheimerstraße 13, 67117 Limburgerhof (DE).
- (74) **Anwalt:** **EISENFÜHR SPEISER**; Postfach 10 60 78, 28060 Bremen (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL AND HUMINS

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL UND HUMINEN



(I)

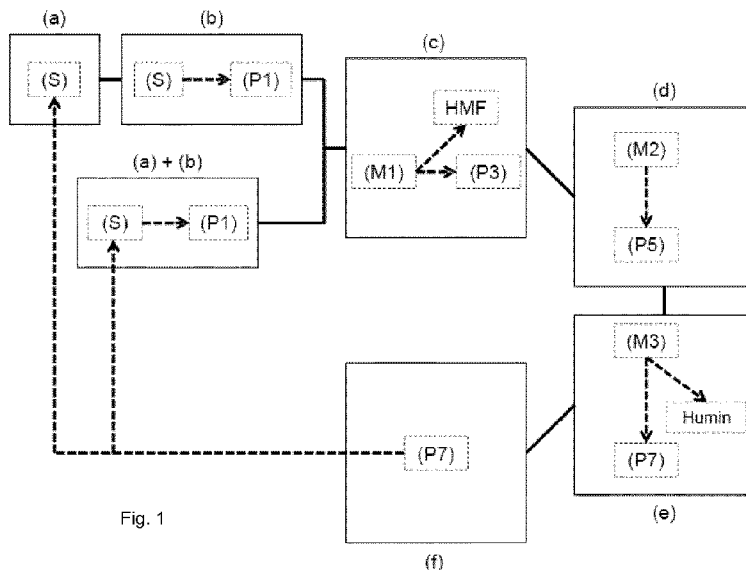


Fig. 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a process for preparing 5-hydroxymethylfurfural (also referred to hereinafter as "HMF", compound of the formula (I) and humins, comprising steps (a), (b), (c), (d), (e) and (f) (cf. figure 1 and the appended claim 1). The present invention additionally relates to a plant for performing the process described, and to the use of the plant described for performing the process described.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (nachfolgend auch als „HMF“ bezeichnet, Verbindung der Formel (I) und Huminumfassend Schritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) (vgl. Figur 1 und den beigegeführten Anspruch 1). Die vorliegende Erfindung betrifft zudem eine Anlage zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens, sowie die Verwendung der beschriebenen Anlage zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens.

WO 2016/206909 A1



GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

5

10

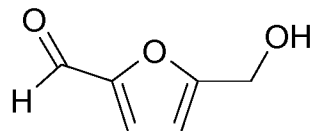
15

20

25

Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfural und Huminen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfural (nachfolgend auch als „HMF“ bezeichnet, Verbindung der Formel (I)) und Huminen umfassend die Schritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) (vgl. Figur 1 und den beigefügten Anspruch 1). Zu den jeweiligen Schritten im Detail siehe weiter unten im Text.



(I)

Die vorliegende Erfindung betrifft zudem eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Der Gegenstand der Erfindung ist in den beigefügten Patentansprüchen definiert. Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Patentansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

Ein häufig angewendetes und aus dem Stand der Technik bekanntes Verfahren zur Herstellung von HMF ist die Säure-katalysierte Dehydratisierung von Sacchariden, bei-

spielsweise in ionischen Flüssigkeiten, die als Lösungsmittel sowohl für die Saccharide als auch für das gebildete Produkt HMF dienen. HMF ist eine Ausgangsverbindung zur Herstellung von Furandicarbonsäure (auch als „FDCA“ bezeichnet), die wiederum eine Ausgangsverbindung zur Herstellung von Polyestern ist.

5 Die Saccharide zur Herstellung von HMF (z.B. Glucose oder Fructose) werden üblicherweise aus Stärke bzw. Lignocellulose gewonnen. Bei der Säure-katalysierten Dehydratisierung von Sacchariden bilden sich üblicherweise zudem Oligomere und Polymere des HMFs, sogenannte Humine. In „Formation, Molecular Structure, and Morphology of Humins in Biomass Conversion: Influence of Feedstock and Processing Con-
10 ditions“, *ChemSusChem*, 2013, 6, 1745 – 1758, heißt es auf Seite 1745, rechte Spalte, Zeilen 4 bis 8: “Such acid-catalyzed conversions of the (hemi-)cellulose fraction of lignocellulosic biomass to these platform chemicals are, however, unavoidably accompanied by the formation of so-called artificial humin byproducts, in short referred to as humins herein [...]”. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind Humine Oligomere und Polymere des HMFs sowie deren Blends mit anderen Oligomeren und Polymeren;
15 neben HMF können somit auch andere Monomere und/oder Vernetzer an der Synthese des jeweiligen Humins teilhaben (unter Bildung von Co-Oligomeren, Co-Polymeren oder Blends). Der Massenanteil von Huminen in einer Mischung und die Molekulargewichtsverteilung in der Huminfraktion einer Mischung sowie das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen wird in üblicher Weise mittels Gelpermeationschromatographie (Größenausschlusschromatographie) bestimmt, siehe hierzu insbesondere die Beispiele weiter unten im Text.

Die Bildung von Huminen sowie deren physikalische und chemische Eigenschaften wurden bereits in verschiedenen Studien untersucht. So heißt es beispielsweise in dem
25 bereits genannten Artikel in *ChemSusChem*- auf Seite 1748, rechte Spalte, erster vollständiger Absatz, letzter Satz: „A mechanism for the formation of humin byproducts was proposed to involve a polycondensation pathway, leading to a network of furan rings linked by ether or acetal bonds.“ Es heißt außerdem auf Seite 1751, linke Spalte, Zeilen 6 bis 8 auszugsweise: „[...] humins are formed by condensation reactions between sugars,
30 HMF, and intermediates formed during the dehydration of carbohydrates.“ Auf Seite 1755 des Artikels sind in Figur 8 zwei Strukturmodellvorschläge (A und B) von Huminfragmenten gezeigt.

Die Autoren des genannten wissenschaftlichen Artikels äußern sich zudem zu Eigenschaften der Humine bei Wechselwirkung mit Wasser. So heißt es auf Seite 1752, linke
35 Spalte, letzter Satz bis rechte Spalte, Zeile 8 auszugsweise: „Furthermore, it is an indica-

tion that initial dehydration reactions lead to water-soluble oligomers, which, upon further water loss, precipitate from solution to give an insoluble product. GPC analysis of the liquid phase confirmed the presence of such water-soluble oligomers and indicated that the relative average molecular weights of the water-soluble products and oligomers were
5 between 300 and 500 g mol⁻¹ for C₆-sugar-derived products (Table 2). This indicates that soluble humin precursors are relatively small oligomers [...].

Die geringe Löslichkeit (in Wasser) von Huminen mit einem vergleichsweise hohen Molekulargewicht wird bereits bei der Herstellung von HMF in ionischen Flüssigkeiten zum Abtrennen der Humine ausgenutzt. Der wissenschaftliche Artikel mit dem Titel „An
10 Ionic Liquid Reaction and Separation Process for Production of Hydroxymethylfurfural from Sugars“, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Januar 2014 Vol. 60, 300 bis 314 offenbart in der Zusammenfassung auszugsweise: “In this work, a complete ionic liquid reaction and separation process is presented for nearly stoichiometric conversion of fructose into HMF. The silicalite adsorbent material is demonstrated for separation
15 of 99% pure HMF out of ionic liquid reaction mixtures through a packed column and for recovery of the unconverted sugars and reaction intermediates along with the ionic liquid.” Auf Seite 312 offenbart dieser Artikel in Figur 12 ein vereinfachtes Prozess-Fluss-Diagramm eines “complete IL process for conversion of fructose into HMF” (IL = ionische Flüssigkeit) im großtechnischen Maßstab. Die Dehydratisierung von Fructose wird in
20 einem „Reactor with continuous stripping of water vapor product“ (R1) durchgeführt. Das Reaktionsprodukt wird anschließend aus dem Reaktor abgeführt, mit Wasser versetzt und in einen „Online mixture of reacted ionic liquid mixture and water“ überführt. Anschließend wird das mit Wasser vermischte Reaktionsprodukt einer Filtereinheit F1 zugeführt („Removal of particulate from the mixed solution“). Auf Seite 310, rechte Spalte,
25 zweiter vollständiger Absatz heißt es auszugsweise: „Addition of the cold water is to quench the reaction and adjust the viscosity and temperature of the fluid for the adsorption process. The potential solid particulate matter in the mixed stream is removed through a filter (F-1). The filtered stream is fed into the adsorption column (A-1). A simple two-bed adsorption system is proposed in this process so that adsorption and regeneration
30 tion can be alternated between the two beds. HMF in the reaction mixture is captured on the adsorbent bed. [...] the IL substantially free of water is recycled for the catalytic reaction.”

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung sind der Auffassung, dass es sich bei einem Anteil der „solid particulate matter“ um wasserunlösliche Humine im Sinne der vorliegenden
35 Erfindung handelt. Gemäß *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Januar 2014 Vol. 60, 300 bis 314 wird das “solid particulate matter” vor der Abtrennung des HMF

abgetrennt. Zudem werden keine zusätzlichen Verfahrensschritte offenbart, die dazu führen, den Anteil an „solid particulate matter“ vor der Filtration zu erhöhen, um die Gesamtmenge der Humine möglichst vollständig abzutrennen.

Weiterer relevanter Stand der Technik sind die folgenden Dokumente:

5 EP 2 813 494 A1 offenbart „ein Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)“ (Titel). Bevorzugt ist dabei eine Ausgestaltung eines entsprechenden Verfahrens, „bei der das Zwischenproduktgemisch oder in den zweiten Reaktor zu überführende Teile (Fraktion) davon vor oder bei Eintritt in den zweiten Reaktor den Bedingungen einer
10 Destillation [...] unterworfen wird bzw. werden, wobei HMF abgetrennt wird“ (siehe Abschnitt [0061]).

WO 2011/101317 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Alkanols (z.B. Butanol, vgl. den Abstract) sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens (vgl. Figur 1).

15 WO 2014/189991 A1 beschreibt ein Verfahren, um Lävulinsäure, Ameisensäure und/oder Hydroxymethylfurfural aus verschiedenen Biomasse-Materialien herzustellen (vgl. den Abstract). Offenbart werden auch Anlagen zur Durchführung solcher Verfahren, vgl. z.B. die Figuren 1b und 4.

WO 2005/018799 A1 beschreibt ein Verfahren und einen Reaktor zur Herstellung von Hydroxymethylfurfural (siehe Titel).

20 Insbesondere bei der Herstellung von HMF in ionischen Flüssigkeiten stellt die Bildung von Huminen ein Problem dar, da sich diese – neben den Sacchariden und dem HMF – ebenfalls hervorragend in den ionischen Flüssigkeiten lösen. Wird der überwiegende Anteil der gebildeten Humine nicht abgetrennt, ist ein Rezyklieren der ionischen Flüssigkeit(en) nur sehr eingeschränkt oder gar nicht möglich. Es resultiert dann nämlich in der
25 ionischen Flüssigkeit eine mit jedem Rezyklierungszyklus weiter ansteigende technisch inakzeptable Kontamination durch Humine, die dazu führt, dass die ionische(n) Flüssigkeit(en) bereits nach wenigen Zyklen nicht mehr geeignet sind. Eine mehrfach wiederholte Rückführung (Rezyklierung) der ionischen Flüssigkeit(en) erscheint jedoch als Grundvoraussetzung für eine ökonomische Verfahrensgestaltung zur HMF-Herstellung. Eigene
30 Untersuchungen haben gezeigt, dass eine unzureichende Abtrennung von Huminen in vielen Fällen die Viskosität und andere Eigenschaften einer entsprechenden Reaktions-

mischung negativ beeinflusst und die Ausbeute in einer solchen Reaktionsmischung zudem in vielen Fällen in unerwünschter Weise verringert ist.

Es besteht somit weiterhin ein dringendes Bedürfnis, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung von HMF und Huminen bereitzustellen, das ein Rückführen von ionischen
5 Flüssigkeiten ohne eine inakzeptabel schnelle Anreicherung von Huminen ermöglicht.

Die vorstehend genannte Aufgabe wird gelöst durch Verfahren, die nachfolgend offenbart und beschrieben werden („beschriebene Verfahren“) sowie insbesondere durch ein erfindungsgemäßes Verfahren gemäß Patentanspruch 1.

Im vorliegenden Text offenbart und beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von
10 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Huminen, mit folgenden Schritten:

(a) Bereitstellen oder Herstellen eines Startgemisches (S) umfassend

ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten,

15 ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa,

optional zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren für die Umsetzung der einen Startverbindung bzw. zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

20 optional Wasser,

optional weitere Substanzen,

(b) bei oder nach Schritt (a) Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S), so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit eine Produktmischung (P1) bildet
25 umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

Humine und

sonstige Bestandteile,

(c) danach mittels einer ersten Trennoperation selektives Abtrennen von 5-
5 Hydroxymethylfurfural (HMF) aus einer aufzutrennenden Mischung (M1), wobei diese
aufzutrennende Mischung (M1) die in Schritt (b) erhaltene Produktmischung (P1) oder
eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P2) ist,

so dass eine Mischung (P3) resultiert umfassend

10 eine nicht abgetrennte Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organi-
schen Kation,

eine nicht abgetrennte Menge an 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

eine nicht abgetrennte Menge an Huminen und

sonstige Bestandteile,

wobei in der resultierenden Mischung (P3)

15 - das molare Verhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge
der organischen Kationen der besagten ein, zwei oder mehr organischen Salze mit einem
organischen Kation und

- das Massenverhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge
der Humine

20 jeweils kleiner ist als in der aufzutrennenden Mischung (M1),

(d) nach Schritt (c) Reagieren lassen einer umzusetzenden Mischung (M2), wobei
diese umzusetzende Mischung (M2) die aus Schritt (c) resultierende Mischung (P3) oder
eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P4) ist,

so dass eine Mischung (P5) resultiert umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

Humine und

sonstige Bestandteile,

- 5 wobei in der resultierenden Mischung (P5) das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen größer ist als in der umzusetzenden Mischung (M2),

(e) nach Schritt (d) selektives Abtrennen von Huminen aus einer aufzutrennenden Mischung (M3), wobei diese aufzutrennende Mischung (M3) die in Schritt (d) erhaltene Mischung (P5) oder eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P6) ist,

- 10 so dass eine Mischung (P7) entsteht umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation

und

sonstige Bestandteile,

- 15 (f) nach Schritt (e) Rückführen der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation zum Herstellen oder Bereitstellen eines Startgemisches gemäß Schritt (a).

- 20 In Schritt (d) lässt man die umzusetzende Mischung (M2) regelmäßig so reagieren, dass sich darin bereits vorhandene Humine unter Vergrößerung des gewichtsmittleren Molekulargewichts der Gesamtmenge an Huminen umsetzen. Aber auch die Neubildung von Huminen ist möglich.

Es hat sich in eigenen Untersuchungen überraschend gezeigt, dass gemäß dem beschriebenen Verfahren:

(i) der Gesamtanteil an Huminen in der Mischung (P7) wirksam verringert ist und somit einer Rückführung (Rezyklierung) der ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation (ionische Flüssigkeit(en)) nichts im Wege steht, da der Gesamtanteil an Huminen im Startgemisch gemäß Schritt (a) auch über viele Zyklen hinweg vergleichsweise niedrig gehalten werden kann

und

(ii) die selektive Abtrennung des HMF in Schritt (c) auch in Gegenwart der Humine durchgeführt werden kann.

Das beschriebene Verfahren ist aufgrund der guten Rezyklierbarkeit der ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation (ionische Flüssigkeit(en)) besonders umweltfreundlich und besonders ökonomisch. Daher ist das beschriebene Verfahren vorzugsweise ein großtechnisches HMF-Herstellungsverfahren (und kein Labor- oder Forschungsverfahren).

In manchen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei Schritt (b) nach Schritt (a) durchgeführt wird.

In anderen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei der Schritt (b) bei Schritt (a) durchgeführt wird, d.h. vorzugsweise gleichzeitig mit Schritt (a). Dies bedeutet, dass während des Her- oder Bereitstellens des Startgemisches (S) die Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S) (bzw. in einem entsprechenden Startvorläufergemisch) bereits eingestellt werden oder besonders bevorzugt bereits eingestellt sind, so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen (sofort) umsetzt. Besonders bevorzugt sind in Schritt (a) während der Herstellung des Startgemisches (S) die Reaktionsbedingungen gemäß Schritt (b) bereits eingestellt, so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt, so dass die Produktmischung (P1) gebildet wird. Dies ist insbesondere bei einer (semi-)kontinuierlichen Verfahrensgestaltung bevorzugt, bei der gemäß einer bevorzugten Ausführungsform Mengen der ionischen Flüssigkeit(en) kontinuierlich oder semikontinuierlich dem Startgemisch zugeführt werden. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform eines semi-kontinuierlichen Verfahrens werden Mengen der ein, zwei oder mehr Startverbindungen (wie vorstehend defi-

niert) kontinuierlich oder semikontinuierlich den ein, zwei oder mehr Salzen mit einem organischen Kation (wie vorstehend definiert) bzw. dem Startgemisch (S) zugeführt.

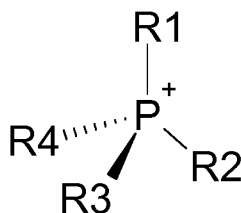
Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die besagten ein, zwei oder
5 mehr Startverbindungen ein, zwei oder mehr als zwei Verbindungen umfassen, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Fructose, Glucose, Oligosaccharide umfassend Fructose-Einheiten, Oligosaccharide umfassend Glucose-Einheiten, Polysaccharide umfassend Fructose-Einheiten und Polysaccharide umfassend Glucose-Einheiten, vorzugsweise ein, zwei oder mehr als zwei Verbindungen, die ausgewählt sind aus der
10 Gruppe bestehend aus Fructose, Oligosaccharide umfassend Fructose-Einheiten und Polysaccharide umfassend Fructose-Einheiten. Besonders bevorzugt werden zum Herstellen des Startgemisches gemäß Schritt (a) die besagten ein, zwei oder mehr Startverbindungen in Form eines oder mehrerer Sirupe bereitgestellt, vorzugsweise in Form von Fructose-Sirup (z.B. „High Fructose Corn Syrup“). Typischerweise umfassen solche
15 Sirupe Wasser. Besonders bevorzugt ist insoweit der Einsatz von Sirup mit mindestens 85 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 94 Gew.-% Fructosegehalt, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des wasserfreien Sirups. Typische weitere Bestandteile solcher Sirupe sind Glucose und andere Hexosen, sowie Oligosaccharide umfassend Hexose-Einheiten, und Polysaccharide umfassend Hexose-
20 Einheiten, sowie optional geringe Mengen an anorganischen Bestandteilen. Der bzw. die bereitgestellten Sirupe werden zur Herstellung des Startgemisches mit dessen weiteren Bestandteilen vermischt.

Besonders bevorzugte Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa umfassen ein, zwei oder mehr
25 als zwei organische Kationen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus unsubstituierten Imidazoliumionen, substituierten Imidazoliumionen, unsubstituierten Phosphoniumionen und substituierten Phosphoniumionen.

Besonders bevorzugte Imidazoliumionen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1-Methylimidazolium, 1-Ethylimidazolium, 1-(1-Propyl)-imidazolium, 1-(2-Propyl)-
30 imidazolium, 1-(1-Allyl)-imidazolium, 1-(1-Butyl)-imidazolium, 1-(1-Octyl)-imidazolium, 1-(1-Dodecyl)-imidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1,3-Dimethylimidazolium, 1,3-Diethylimidazolium, 1,3-Di(1-Propyl)-imidazolium, 1,3-Di(2-Propyl)-imidazolium, 1,3-Di(1-Allyl)-imidazolium, 1,3-Di(1-Butyl)-imidazolium, 1,3-Di(1-Octyl)-imidazolium, 1,3-Di(1-Dodecyl)-imidazolium, 1,3-Di(1-Tetradecyl)-imidazolium, 1,3-
35 Di(1-Hexadecyl)-imidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-

methylimidazolium, 1-(1-Butyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-methyl-imidazolium, 1-
 (1-Hexyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Hexyl)-3-butyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-3-
 methylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Octyl)-3-butylimidazolium, 1-(1-
 Dodecyl)-3-methylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-
 5 butylimidazolium, 1-(1-Dodecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-
 methylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-ethylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-
 butylimidazolium, 1-(1-Tetradecyl)-3-octylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-
 methylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-ethyl-imidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-
 butylimidazolium, 1-(1-Hexadecyl)-3-octylimidazolium, 1,2-Dimethylimidazolium, 1,2,3-
 10 Trimethylimidazolium, 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium, 1-(1-Butyl)-2,3-
 dimethylimidazolium, 1-(1-Hexyl)-2,3-dimethyl-imidazolium, 1-(1-Octyl)-2,3-
 dimethylimidazolium, 1,4-Dimethylimidazolium, 1,3,4-Trimethylimidazolium, 1,4-Dimethyl-
 3-ethylimidazolium, 3-Methylimidazolium, 3-Ethylimidazolium, 3-n-Propylimidazolium, 3-n-
 Butylimidazolium, 1,4-Dimethyl-3-octylimidazolium, 1,4,5-Trimethylimidazolium, 1,3,4,5-
 15 Tetramethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-ethylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-
 butylimidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-octylimidazolium, 1-Prop-1-en-3-yl-3-
 methylimidazolium und 1-Prop-1-en-3-yl-3-butylimidazolium. Insbesondere bevorzugte
 Imidazoliumionen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 1,3-
 Dimethylimidazolium, 1,3-Diethylimidazolium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium und 1-(1-
 20 Butyl)-3-methylimidazolium. In einigen Fällen sind Mischungen der vorstehend genannten
 bevorzugten Imidazoliumionen bevorzugt.

Bevorzugte Phosphoniumionen sind Tetraalkylphosphoniumionen, vorzugsweise ausge-
 wählt aus der Gruppe bestehend aus Tetraalkylphosphoniumionen der Formel (II)



25

(II),

wobei R1, R2, R3 und R4 jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Allyl.

Besonders bevorzugte Tetraalkylphosphoniumionen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus trihexyl(tetradecyl)phosphonium, tributyl(octyl)phosphonium, tributyl(tetradecyl)phosphonium, tetrabutylphosphonium, tributyl(ethyl)phosphonium, triisobutyl(methyl)phosphonium und tributyl(methyl)phosphonium.

In einigen Fällen sind Mischungen der vorstehend genannten bevorzugten Tetraalkylphosphoniumionen bevorzugt.

Bevorzugte Katalysatoren für die Umsetzung der einen Startverbindung bzw. zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Brönsted-Säuren, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methansulfonsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, aromatische Sulfonsäuren, aliphatische Sulfonsäuren, aromatische Phosphonsäuren und aliphatische Phosphonsäuren. Die besagten Säuren sind einbasig oder mehrbasig. In manchen Fällen sind eine, zwei oder mehrere der besagten Säuren substituiert, wobei bevorzugte Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Heteroalkyl, Aryl oder Heteroaryl, Fluorid, Carboxyl, substituierte Aminogruppen und unsubstituierte Aminogruppen. In einigen Fällen ist es bevorzugt, dass die Säuren in oder an einem Polymer-Rückgrat fixiert sind. Vorzugsweise liegen eine, zwei oder mehr als zwei der besagten Säuren in flüssiger Form oder in fester Form (z.B. stark-saure Ionenaustauscher auf Polystyrolbasis mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad) vor.

Eine besonders bevorzugte Säure ist Methansulfonsäure, insbesondere zur Herstellung des Startgemisches (S) in Schritt (a), wenn ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa eingesetzt werden, deren Anion Methansulfonat ist.

Bevorzugte Reaktionsbedingungen in Schritt (b) sind eine Temperatur in einem Bereich von 100 bis 150°C und ein Druck in einem Bereich von 50 bis 500 mbar, bevorzugt eine Temperatur in einem Bereich von 110 bis 140°C und ein Druck in einem Bereich von 50 bis 300 mbar, besonders bevorzugt eine Temperatur in einem Bereich von 120 bis 140°C und ein Druck in einem Bereich von 50 bis 200 mbar.

In vielen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) akzeptabel, wobei die Produktmischung (P1) nach Schritt (b) eine nicht umgesetzte Gesamtmenge der besagten ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten umfasst, insbesondere eine nicht umgesetzte Gesamtmenge an Fructose und Glucose. Vorzugsweise ist die nicht umgesetzte Gesamtmenge kleiner als 5 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 2,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Produktmischung (P1).

In anderen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die Produktmischung (P1) nach Schritt (b) keine nicht umgesetzte Menge an Fructose und/oder Glucose umfasst, vorzugsweise keine nicht umgesetzte Menge der besagten ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten.

Die Produktmischung (P1) umfasst vorzugsweise HMF in einer Gesamtmenge bis höchstens 30 Gew.-%, vorzugsweise in einer Gesamtmenge bis höchstens 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Produktmischung (P1).

Die Produktmischung (P1) umfasst zudem sonstige Bestandteile. Bevorzugte und typische Bestandteile sind eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) eine oder mehr als eine Brönsted-Säure, (ii) eine oder mehr als eine Startverbindung, (iii) Furfural, (iv) Lävulinsäure und (v) Wasser.

Gemäß Schritt (c) des beschriebenen Verfahrens wird mittels einer ersten Trennoperation HMF aus der aufzutrennenden Mischung (M1) selektiv abgetrennt, so dass in der resultierenden Mischung (P3) das molare Verhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der organischen Kationen der besagten ein, zwei oder mehr organischen Salze mit einem organischen Kation und das Massenverhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der Humine jeweils kleiner ist als in der aufzutrennenden Mischung (M1). Das Abtrennen erfolgt dabei mittels einer oder mehrerer spezifischer Trennoperationen. Dabei kommt es nicht auf eine quantitative Abtrennung des HMF an. Vorzugsweise umfasst die mittels selektiver Abtrennung erhaltene Fraktion 80 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 85 Gew.-% oder mehr, besonders

bevorzugt 90 Gew.-% oder mehr, ganz besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr, des in der aufzutrennenden Mischung (M1) enthaltenen HMF.

Bevorzugte Trennoperationen für die selektive Abtrennung des HMF sind ein, zwei oder mehr als zwei Trennoperationen ausgewählt aus der Gruppe von Trennoperationen bestehend aus Extraktion, Destillation, Adsorption und Kristallisation. Besonders bevorzugt für die selektive Abtrennung des HMFs sind ein, zwei oder mehr als zwei Trennoperationen ausgewählt aus der Gruppe von Trennoperationen bestehend aus Extraktion, Vakuumdestillation (vorzugsweise Kurzwegdestillation), Destillation mit einem Strippmittel (regelmäßig auch als Schleppmittel bezeichnet) im Gleichstrom, Destillation mit einem Strippmittel im Gegenstrom und Reaktivdestillation. Bevorzugte Strippmittel (bzw. Schleppmittel) sind nicht-reaktive (bzw. wenig reaktive) Gase (Schutzgase) (vorzugsweise Stickstoff, Kohlenstoffdioxid), sowie Verbindungen wie Wasser (als Wasserdampf), Alkane mit einem bis acht Kohlenstoffatomen (vorzugsweise Hexan) und Ketone (vorzugsweise Aceton, Isobutylketone (vorzugsweise Methylisobutylketon (MIBK))).

In manchen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren bevorzugt (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die in Schritt (c) dem selektiven Abtrennen unterzogene Mischung (M1) eine mittels weiterer Schritte aus der Produktmischung (P1) erhaltene Mischung (P2) ist. Vorzugsweise wird zur Herstellung der Mischung (P2) (i) die Produktmischung (P1) durch Zugabe einer Brönsted-Base neutralisiert und/oder (ii) die in der Produktmischung (P1) enthaltene Gesamtmenge an Wasser mittels Abtrennung reduziert. Vorzugsweise ist die Gesamtmenge an Wasser in der Produktmischung (P2) nach der Wasserabtrennung 2 Gew.-% oder kleiner, vorzugsweise 1 Gew.-% oder kleiner, besonders bevorzugt 0,5 Gew.-% oder kleiner, bezogen auf die Gesamtmasse der Produktmischung (P2). Vorzugsweise wird Wasser mittels Destillation abgetrennt, besonders bevorzugt mittels Dünnschichtverdampfung bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 180°C und mit einem Druck im Bereich von 10 bis 200 mbar.

In manchen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die aufzutrennende Mischung (M1) die in Schritt (b) erhaltene Produktmischung (P1) ist.

In manchen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die Mischung (P3) nach Schritt (c) eine nicht umgesetzte und nicht abgetrennte Gesamtmenge der besagten ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexo-

sen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten umfasst, vorzugsweise eine nicht umgesetzte und nicht abgetrennte Gesamtmenge an Fructose und Glucose. In anderen Fällen ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die Mischung (P3) nach Schritt (c) keine nicht umgesetzte und nicht abgetrennte Gesamtmenge an Fructose und Glucose umfasst, vorzugsweise keine nicht umgesetzte und nicht abgetrennte Gesamtmenge der besagten ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei in der resultierenden Mischung (P3)

- das molare Verhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der organischen Kationen der besagten ein, zwei oder mehr organischen Salze mit einem organischen Kation höchstens 0,2 mal so groß wie das molare Verhältnis in (M1) ist, vorzugsweise höchstens 0,15, besonders bevorzugt höchstens 0,1

und

- das Massenverhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der Humine höchstens 0,2 mal so groß ist wie das Massenverhältnis in (M1), vorzugsweise höchstens 0,15, besonders bevorzugt höchstens 0,1.

Die Mischung (P3) umfasst zudem sonstige Bestandteile. Bevorzugte und typische Bestandteile sind eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) eine oder mehr als eine Brönsted-Säure, (ii) eine oder mehr als eine Startverbindung, (iii) Furfural, (iv) Lävulinsäure und (v) Wasser.

Schritt (d) des beschriebenen Verfahrens (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) definiert ein Reagieren lassen (nach Schritt (c)) der umzusetzenden Mischung (M2), so dass eine Mischung (P5) resultiert. Die Reaktionsbedingungen sind so gewählt, dass sich eine Vielzahl der Huminmoleküle miteinander vernetzen, so dass in (P5) miteinander vernetzte Humine resultieren, wobei in der resultierenden Mischung (P5) das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an

Huminen (umfassend die vernetzten Humine) größer ist als in der umzusetzenden Mischung (M2). Es wird vermutet (ohne an diese Vermutungen gebunden zu sein), dass reaktive Gruppen der Humine an der Vernetzung beteiligt sind und/oder Doppelbindungen einzelner Furanringe mittels Diels-Alder-Reaktionen zur Vernetzung beitragen. Es wird zudem vermutet, dass nicht abgetrennte Mengen an HMF (die in der umzusetzenden Mischung (M2) vorliegen können) mittels Aldolkondensation zu einer zusätzlichen Vernetzung beitragen.

Verfahren zur Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes der Gesamtmenge an Huminen sind dem Fachmann bekannt. Eigene Untersuchungen haben die bereits bekannte Erkenntnis bestätigt, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen hinreichend genau mittels Gelpermeationschromatographie (Größenausschlusschromatographie) bestimmt werden kann. Hierzu werden zunächst Referenzläufe mit Poly-Methacrylsäuremethylestern (PMMA) als Referenzierungsverbindungen mit unterschiedlichen gewichtsmittleren Molekulargewichten durchgeführt (M = 800 Da bis M = 1,8 MDa). Mittels dieser Referenzläufe wird eine Kalibrierung erstellt, die genutzt wird, um eine entsprechende Molekulargewichtsverteilung (Zahlenmittel, M_n sowie Massenmittel, M_w) für Proben mit Verbindungen unbekannter Molekulargewichte zu bestimmen (siehe Beispiele weiter unten im Text).

In manchen Fällen ist es bevorzugt, dass der umzusetzenden Mischung (M2) vor dem Reagieren lassen eine Brönsted-Säure hinzugegeben wird (so dass sich die Säurezahl erhöht), um die Vernetzung auf positive Weise zu beeinflussen. Dies ist vorzugsweise dann der Fall, wenn vor der HMF-Abtrennung eine Neutralisationsreaktion mittels Zugabe einer Brönsted-Base durchgeführt wurde.

Vorzugsweise besitzt die Gesamtmenge der Humine in der Mischung (P5) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von größer 10000 g/mol, vorzugsweise von größer 15000 g/mol. Die Gesamtmenge an Huminen in (P5) ist eine Gesamtmenge aus wasserlöslichen Huminen und wasserunlöslichen Huminen.

Die Mischung (P5) umfasst zudem sonstige Bestandteile. Bevorzugte und typische Bestandteile sind eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) eine oder mehr als eine Brönsted-Säure, (ii) eine oder mehr als eine Startverbindung, (iii) Furfural, (iv) Lävulinsäure, (v) Wasser und (vi) HMF.

Schritt (e) des beschriebenen Verfahrens definiert eine zweite Trennoperation.

Vorzugsweise werden in Schritt (e) durch das selektive Abtrennen 90 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 95 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 97,5 Gew.-% oder mehr, der Humine abgetrennt, bezogen auf die Gesamtmasse an Huminen in der aufzutrennenden Mischung (M3). Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass ein solches Trennergebnis
5 regelmäßig immer dann erreicht wird, wenn das selektive Abtrennen mittels Filtration erfolgt, wobei weitestgehend sämtliche als Feststoffe vorliegenden Bestandteile aus (M3) abgetrennt werden. Vorzugsweise werden mindestens 90 Gew.-% der Feststoffe abgetrennt, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% der Feststoffe, insbesondere bevorzugt mindestens 98 Gew.-% der Feststoffe und ganz besonders bevorzugt 100 Gew.-%,
10 jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffe in der Mischung (M3).

In manchen Fällen ist daher ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die Mischung (P7) nach Schritt (e) eine nicht abgetrennte Gesamtmenge an Huminen umfasst (als sonstigen Bestandteil), wobei das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an
15 Huminen in der Mischung (P7) kleiner ist als in der gemäß Schritt (d) resultierenden Mischung (P5). Vorzugsweise ist die Gesamtmenge dieser Humine in der Mischung (P7) 5 Gew.-% oder kleiner, besonders bevorzugt 2,5 Gew.-% oder kleiner, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung (P7) und wobei das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen in der Mischung (P7) kleiner ist als in der gemäß
20 Schritt (d) resultierenden Mischung (P5). Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Gesamtmenge an Huminen in der Mischung (P7) nach Schritt (e) 0,5 Gew.-% oder kleiner ist, vorzugsweise 0,1 Gew.-% oder kleiner, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Mischung (P7) und wobei in der Mischung (P7) das gewichtsmittlere
25 Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen kleiner ist als in der gemäß Schritt (d) resultierenden Mischung (P5) Vorzugsweise umfasst die Mischung (P7) keine Humine; in eigenen Untersuchungen umfasste die Mischung (P7) regelmäßig Humine in kleinen Mengen, wie vorstehend angegeben.

Die Mischung (P7) umfasst zudem weitere sonstige Bestandteile (neben den bereits
30 zuvor genannten, spezifischen Huminen). Bevorzugte und typische Bestandteile sind eine, zwei, mehr als zwei oder sämtliche Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus (i) eine oder mehr als eine Brönsted-Säure, (ii) eine oder mehr als eine Startverbindung, (iii) Furfural, (iv) Lävulinsäure, (v) Wasser, (vi) HMF und (vii) Humine. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Huminen überwiegend um wasserlösliche
35 Humine.

Gemäß Schritt (f) wird die Gesamtmenge oder ein Teil der Gesamtmenge (Teilmenge) der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation zum Herstellen oder Bereitstellen eines Startgemisches gemäß Schritt (a) rückgeführt (rezykliert). Vorzugsweise wird die Gesamtmenge bzw. die Teilmenge vor der Rezyklierung weiteren Bearbeitungsschritten unterzogen, so dass eine Rückführungsmischung (P8) resultiert. Vorzugsweise wird die Gesamtmenge bzw. die Teilmenge einer Wasserabtrennung unterzogen, so dass die Rückführungsmischung (P8) eine wasserarme Mischung ist. Vorzugsweise erfolgt die Wasserabtrennung mittels Verdampfung, vorzugsweise mittels eines Verdampfers ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Naturumlaufverdampfer, Zwangsumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Rohrbündelfallfilmverdampfer, Plattenfallfilmverdampfer und Dünnschichtverdampfer. Vorzugsweise erfolgt die Wasserabtrennung in einer oder in mehreren Stufen (zur Energieintegration). Die resultierende wasserarme Mischung umfasst vorzugsweise eine Gesamtmenge an Wasser kleiner 5,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der resultierenden wasserarmen Mischung.

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Mischung (P7) und in vielen Fällen auch die Rückführungsmischung (P8) (Rest-)Mengen nicht abgetrennter Humine umfasst, wobei das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen in der Mischung (P7) (bzw. (P8)) kleiner ist als in der gemäß Schritt (d) resultierenden Mischung (P5) und vorzugsweise kleiner ist als in der Mischung (M3).

Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die in der Mischung (P7) bzw. (P8) vorliegenden Humine regelmäßig ganz überwiegend wasserlösliche Huminmoleküle sind. Ein Verbleiben dieser wasserlöslichen Huminmoleküle in den besagten Mischungen und deren Rückführung zusammen mit rezyklierten ionischen Flüssigkeiten ist überraschenderweise für eine Vielzahl an Rezyklierungsschritten regelmäßig unkritisch für das beschriebene Verfahren. Diese wasserlöslichen Huminmoleküle mit einem vergleichsweise geringen Molekulargewicht werden regelmäßig und weitestgehend beim anschließenden erneuten Durchlaufen des beschriebenen Verfahrens (bei einer entsprechenden (semi-)kontinuierlichen Verfahrensgestaltung) in abtrennbare Huminmoleküle überführt. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass dadurch eine ansteigende Kontamination der ionischen Flüssigkeit(en) weitestgehend und für eine Vielzahl von Rezyklierungsschritten verhindert werden kann. Dies wiederum führt zu einer sehr ökonomischen Verfahrensgestaltung des beschriebenen Verfahrens.

Das vorstehend zu den Bestandteilen der Mischung (P7) Gesagte gilt für (P7) in Schritt (f) entsprechend.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei das Verfahren kontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt wird.

5 Eine kontinuierliche Verfahrensgestaltung bedeutet, dass alle Verfahrensschritte (d.h. Schritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f)) kontinuierlich, d.h. ohne Unterbrechung durchgeführt werden. Eine kontinuierliche Verfahrensgestaltung ist bevorzugt.

10 Eine semi-kontinuierliche Verfahrensgestaltung im Sinne des beschriebenen Verfahrens bedeutet, dass (i) einer oder (ii) zwei, mehrere oder sämtliche mehrerer Schritte zumindest zeitweilig diskontinuierlich durchgeführt werden, d.h. mit Unterbrechung durchgeführt werden. In manchen Fällen einer semi-kontinuierlichen Verfahrensgestaltung ist es bevorzugt, dass (i) die Schritte (a), (b), (c) und (f) kontinuierlich und (ii) die Schritte (d) und (e) diskontinuierlich oder zumindest zeitweilig diskontinuierlich betrieben werden.

15 Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei zumindest ein Anteil der in Schritt (a) eingesetzten Menge an ein, zwei oder mehr Salzen mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt $< 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Siedepunkt $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1013,25 hPa zumindest 10, vorzugsweise zumindest 50, bevorzugt zumindest 100 mal nacheinander die Verfahrensschritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) durchläuft, wobei vorzugsweise zumindest ein Anteil von 90 Gew.-%, bevorzugt 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der in Schritt (a) eingesetzten Menge an ein, zwei oder mehr Salzen mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt $< 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Siedepunkt $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1013,25 hPa zumindest 10, vorzugsweise zumindest 50, bevorzugt zumindest 100 mal nacheinander die Verfahrensschritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) durchläuft.

25 Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass sich das beschriebene Verfahren besonders gut für eine kontinuierliche bzw. semi-kontinuierliche Verfahrensgestaltung eignet (wie vorstehend beschrieben), da eine Rückführung der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation zum Herstellen oder Bereitstellen eines Startgemisches gemäß Schritt (a) regelmäßig möglich ist. Es hat sich überraschend gezeigt, dass der größte Anteil der Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt $< 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem Siedepunkt $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 1013,25 hPa (d.h. die ionischen Flüssigkeiten(en)) zurückgeführt werden können, so dass dem Verfahren eine nur vergleichsweise

30

geringe Menge an neuen Salzen im kontinuierlichen bzw. semi-kontinuierlichen Betrieb zugeführt werden muss.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei das selektive Abtrennen
5 gemäß Schritt (e) umfasst

(e1) das Vermischen von Wasser und/oder einer anderen polaren Substanz mit der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass Humine als Feststoff gebildet werden

und anschließend

(e2) das Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorlie-
10 genden Bestandteilen.

Dieses besonders bevorzugte Verfahren ist ein erfindungsgemäßes Verfahren.

Schritt (e1) ist so zu verstehen, dass der Mischung (M3) eine definierte Menge Wasser zugeführt wird. Erst durch Zugabe (und Vermischen) dieses Wasser wird die Bildung von Huminen als Feststoff bewirkt.

15 Besonders bevorzugt ist das Vermischen von Wasser mit der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass Humine als Feststoff gebildet werden und anschließend das Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen.

Nach Schritt (e1) liegt eine mit Wasser und/oder einer anderen polaren Substanz ver-
20 mischte aufzutrennende Mischung (M3) vor. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Zugabe von Wasser regelmäßig die Löslichkeit der in Schritt (d) gebildeten vernetzten Humine erniedrigt, so dass diese zu präzipitieren beginnen. Es resultiert eine mit Wasser und/oder einer anderen polaren Substanz vermischte aufzutrennende Mi-
schung (M3), die sowohl eine feste Phase (umfassend präzipitierte, wasserunlösliche Humine) als auch eine flüssige Phase (umfassend Wasser, ionische Flüssigkeit(en),
25 wasserlösliche Humine und sonstige gelöste Bestandteile) umfasst. Schritt (e2) definiert ein Abtrennen der festen Phase (umfassend als Feststoff vorliegende Humine) von der flüssigen Phase (umfassend flüssige Bestandteile). Dieses Abtrennen führt zu einer Trennung zwischen wasserlöslichen Huminen und wasserunlöslichen Huminen.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei das Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen gemäß Schritt (e2) eine Filtration und eine Waschung des Filterkuchens umfasst.

5 Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Filtration regelmäßig zu sehr guten Ergebnissen und zu einer sehr ökonomischen Verfahrensführung führt. Die Untersuchungen haben zudem gezeigt, dass mittels Waschung des Filterkuchens regelmäßig verbliebene Restmengen an ionischen Flüssigkeiten im Filterkuchen weitestgehend vollständig entfernt und zurückgewonnen werden können. Die gemäß Schritt (e2) bevorzugte Filtration umfasst somit die Waschung des Filterkuchens. Bevorzugte Verbindungen zum Waschen des Filterkuchens sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasser und anderen polaren Substanzen. Vorzugsweise sind die anderen polaren Substanzen in Schritt (e2) stofflich und in Ihrem Stoffmengenverhältnis zueinander identisch mit den in Schritt (e1) eingesetzten polaren Substanzen.

15 Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Filtration so unter Verwendung einer Filtereinrichtung durchgeführt wird, dass im Filtrat Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol abgereichert sind, im Vergleich mit dem Filterkuchen.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Filtration so unter Verwendung einer Filtereinrichtung durchgeführt wird, dass mindestens 90 Gew.-% der Feststoffe aus der Mischung (M3) abgetrennt werden, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffe in der Mischung (M3).

25 Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol überwiegend wasserunlöslich sind. Dem Fachmann sind entsprechende Filtereinrichtungen zur Durchführung der Filtration bekannt. Typische Filtereinrichtungen sind beispielsweise Tellerdruckfilter, Bandfilter, Druckdrehfilter, Zentrifugen (Dekantierzentrifugen, Schälzentrifugen), Filterpressen, Vakuumtrommelfilter, Kerzenfilter, Nutschen (Drucknutschen, Saugnutschen), die regelmäßig zu sehr guten Trennergebnissen führen.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei das Reagieren lassen gemäß Schritt (d) zumindest zeitweilig bei einer Temperatur von mehr als 100 °C erfolgt.

5 Vorzugsweise beträgt die Verweilzeit der umzusetzenden Mischung (M2) bei einer Temperatur von mehr als 100°C mindestens 60 Minuten, vorzugsweise mindestens 120 Minuten. Verweilzeit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Zeit, die die Mischung (M2) in Schritt (d) in einer temperierten Verweilzeitstrecke (z.B. Rührkessel, Rohrreaktor, Wärmetauscher) einer Temperatur von mehr als 100°C ausgesetzt ist.

10 Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass die bevorzugte thermische Einwirkung auf die Humine in Kombination mit einer der bevorzugten Verweilzeiten regelmäßig zu einer deutlich zunehmenden Vernetzung der Humine führt. Diese Eigenschaft wird im vorliegenden beschriebenen Verfahren auf vorteilhafte Weise ausgenutzt, um eine Vielzahl von Huminmolekülen mit einem vergleichsweise geringen Molekulargewicht in Huminmoleküle mit höheren Molekulargewichten zu überführen, vorzugsweise in 15 Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol. Wie bereits oben im Text ausgeführt, sind Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol weitestgehend wasserunlöslich und somit vergleichsweise einfach abtrennbar.

Gemäß einer gewünschten Anwendung ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert) bevorzugt, wobei die 20 in Schritt (d) umzusetzende Mischung (M2) eine Mischung (P4) ist, die aus der in Schritt (c) resultierenden Mischung (P3) erhalten wird, wobei die Mischung (P4) eine höhere Säurezahl besitzt als die in Schritt (c) resultierende Mischung (P3).

Dies ist beispielsweise der Fall, wenn vor der HMF-Abtrennung gemäß Schritt (c) eine Neutralisationsreaktion durchgeführt wurde, um die Säurezahl zu erniedrigen (für die 25 Zwecke der HMF-Abtrennung) und nach der Abtrennung des HMFs eine Säure zugeben wird, um die Säurezahl wieder zu erhöhen. Eigene Untersuchungen haben gezeigt, dass eine vergleichsweise hohe Säurezahl in der Mischung (P4) die Vernetzung der Humine zu Huminmolekülen mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol häufig begünstigt. Eine bevorzugte Säurezahl liegt im Bereich von 0,5 bis 15 mg KOH/g Probe.

30 Säurezahlen der vorstehend (und nachfolgend) im Text beschriebenen Mischungen wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit einem Metrohm 848 Titrino Plus Titrometer bestimmt. Hierzu wurden 0,1 bis 0,2 g einer entsprechenden Probe gegen

Tetrabutylammonium-Hydroxid ($[n\text{-Bu}_4\text{N}][\text{OH}]$) 0,1 mol/L in Ethanol) titriert. Das Gerät liefert durch interne Umrechnung als Ergebnis eine Norm-Säurezahl, die in der Einheit Milligramm [mg KOH] (Kaliumhydroxid) pro Gramm [g] Probe angegeben wird. Sofern beim Titrieren einer Probe mehrere Umschlagpunkte beobachtet werden, bezieht sich die
5 Säurezahl auf die Summe aller ermittelten einzelnen Säurezahlen. Die Säurezahl besitzt die Einheit Milligramm [mg KOH] (mg Kaliumhydroxid) pro Gramm [g] Probe.

Besonders bevorzugt ist ein beschriebenes Verfahren (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die in Schritt (d) umzusetzende Mischung (M2) eine Mischung (P4) ist, die aus der in Schritt (c) resultierenden
10 Mischung (P3) unter Zugabe von Säure erhalten wird, so dass die Mischung (P4) eine höhere Säurezahl besitzt als die in Schritt (c) resultierende Mischung (P3).

Figur 1 zeigt schematisch das beschriebene Verfahren. Die Verfahrensschritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) sind im Schema mittels einer durchgezogenen Umrandung dargestellt, wohingegen Verbindungen oder Mischungen von Verbindungen mit einer unterbrochenen
15 Umrandung dargestellt sind. Die jeweiligen Verfahrensschritte sind mittels durchgezogener Linien miteinander verbunden, um die Abfolge der jeweiligen Verfahrensschritte zu verdeutlichen. Stoffumwandlungen der Verbindungen bzw. in den Mischungen von Verbindungen, Überführen von Verbindungen bzw. Mischungen, sowie Abtrennen von Verbindungen sind mittels unterbrochener Pfeile dargestellt.

20 Offenbart und beschrieben wird im vorliegenden Text zudem eine Anlage zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert), umfassend

- (A) eine Einrichtung zum Bereitstellen oder Herstellen des Startgemisches (S),
- (B) einen Reaktor zum Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S),
25 so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit die Produktmischung (P1) bildet,
- (C) eine dem Reaktor (B) nachgeschaltete erste Trennvorrichtung, die dazu eingerichtet ist, mittels einer ersten Trennoperation selektiv 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus der aufzutrennenden Mischung (M1) abzutrennen, so dass die Mischung (P3) resultiert,

(D) einen der ersten Trennvorrichtung (C) nachgeschalteten Reaktor zum Reagieren lassen der umzusetzenden Mischung (M2), so dass die Mischung (P5) resultiert,

(E) eine dem Reaktor (D) nachgeschaltete zweite Trennvorrichtung zum selektiven Abtrennen von Huminen aus der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass die Mischung
5 (P7) entsteht,

(F) eine der zweiten Trennvorrichtung (E) nachgeschaltete Rückführeinrichtung zum Rückführen der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation, zum Herstellen oder Bereitstellen des Startgemisches (S) in der Einrichtung (A).

10 Gemäß einer ersten möglichen Anwendung ist eine beschriebene Anlage bevorzugt (wie vorstehend beschrieben), wobei der Reaktor (B) - zum Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S), so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit die Produktmischung (P1) bildet - identisch ist mit der Einrichtung (A) zum Bereitstellen oder
15 Herstellen des Startgemisches (S).

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Rückführeinrichtung (F) eine oder mehrere weitere Einrichtungen umfasst, vorzugsweise mindestens eine Einrichtung (F1) zum Abtrennen von Wasser, besonders bevorzugt mindestens einen Verdampfer, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Naturumlaufverdampfer,
20 Zwangsumlaufverdampfer, Zwangsumlaufentspannungsverdampfer, Rohrbündelfallfilmverdampfer, Plattenfallfilmverdampfer und Dünnschichtverdampfer. Vorzugsweise wird die Gesamtmenge oder der Teil der Gesamtmenge (Teilmenge) der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation mittels
25 der einen oder der mehreren weiteren Einrichtung(en) modifiziert, sodass eine Rückführungsmischung (P8) resultiert, wobei die Rückführungsmischung (P8) vorzugsweise eine wasserarme Rückführungsmischung (P8) ist. Das zu dem beschriebenen Verfahren oben im Text Gesagte gilt für die beschriebene Anlage entsprechend.

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), umfassend
30

(A) eine Einrichtung zum Bereitstellen oder Herstellen des Startgemisches (S) umfassend

ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend
5 Hexose-Einheiten,

ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa,

optional zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren für die Umsetzung der einen Startverbindung bzw. zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen zu 5-
10 Hydroxymethylfurfural (HMF),

optional Wasser,

optional weitere Substanzen,

(B) einen Reaktor zum Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S), so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei
15 oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit die Produktmischung (P1) bildet umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

Humine und

20 sonstige Bestandteile,

(C) eine dem Reaktor (B) nachgeschaltete erste Trennvorrichtung, die dazu eingerichtet ist, mittels einer ersten Trennoperation selektiv 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus einer aufzutrennenden Mischung (M1) abzutrennen, wobei diese aufzutrennende Mischung (M1) die in Schritt (b) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im
25 Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) erhaltene Produktmischung (P1) oder die daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P2) ist,

so dass die Mischung (P3) resultiert umfassend

eine nicht abgetrennte Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

eine nicht abgetrennte Menge an 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

5 eine nicht abgetrennte Menge an Huminen und

sonstige Bestandteile,

wobei in der resultierenden Mischung (P3)

- das molare Verhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der organischen Kationen der besagten ein, zwei oder mehr organischen Salze mit einem organischen Kation und

10

- das Massenverhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der Humine

jeweils kleiner ist als in der aufzutrennenden Mischung (M1),

(D) einen der ersten Trennvorrichtung (C) nachgeschalteten Reaktor zum Reagieren lassen einer umzusetzenden Mischung (M2), wobei diese umzusetzende Mischung (M2) die aus Schritt (c) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) resultierende Mischung (P3) oder die daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P4) ist,

15

so dass die Mischung (P5) resultiert umfassend

20 eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

Humine und

sonstige Bestandteile,

wobei in der resultierenden Mischung (P5) das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen größer ist als in der umzusetzenden Mischung (M2),

(E) eine dem Reaktor (D) nachgeschaltete zweite Trennvorrichtung zum selektiven Abtrennen von Huminen aus der aufzutrennenden Mischung (M3), wobei diese aufzu-
5 trennende Mischung (M3) die in Schritt (d) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) erhaltene Mischung (P5) oder die daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P6) ist,

so dass die Mischung (P7) entsteht umfassend

10 eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

und

sonstige Bestandteile,

(F) eine der zweiten Trennvorrichtung (E) nachgeschaltete Rückführeinrichtung zum Rückführen der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung
15 (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation zum Herstellen oder Bereitstellen des Startgemisches (S) in der Einrichtung (A). Das vorstehend zur Rückführeinrichtung (F) Gesagte gilt für bevorzugte Ausgestaltungen der beschriebenen Anlage entsprechend.

Das oben im Text an entsprechender Stelle zum beschriebenen Verfahren und deren
20 bevorzugte Ausführungsformen (und insbesondere für das erfindungsgemäße Verfahren) Gesagte gilt für die beschriebene Anlage und deren bevorzugte Ausführungsformen entsprechend.

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend beschrieben, vor-
zugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Anlage zur kontinuierlichen
25 oder semi-kontinuierlichen Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Huminen eingerichtet ist, d.h. zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert).

Das oben im Text zur kontinuierlichen bzw. semi-kontinuierlichen Verfahrensgestaltung des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) Gesagte gilt für die beschriebene Anlage und deren bevorzugte Ausführungsformen entsprechend.

- 5 Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die dem Reaktor (D) nachgeschaltete zweite Trennvorrichtung (E) umfasst

(E1) eine Einrichtung zur Vermischung von Wasser und/oder einer anderen polaren Substanz mit der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass Humine als Feststoff gebildet
10 werden,

und der Einrichtung (E1) nachgeschaltet

(E2) eine Vorrichtung zum Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen.

Eine solche Anlage ist eine erfindungsgemäße Anlage.

- 15 Das oben im Text zur selektiven Abtrennung gemäß Schritt (e) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) Gesagte gilt für die beschriebene Anlage und deren bevorzugte Ausführungsformen entsprechend.

20 Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Vorrichtung (E2) zum Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen eine Filtereinrichtung zum Filtrieren und zum Waschen des resultierenden Filterkuchens umfasst.

25 Vorzugsweise handelt es sich somit bei der Filtereinrichtung um eine Einheit, die die Funktionalität einer Filtereinrichtung und einer Wascheinrichtung vereinigt, d.h. mit der filtrierte werden kann, so dass ein Filterkuchen resultiert und mit der der Filterkuchen zudem gewaschen werden kann.

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Filtereinrichtung dazu eingerichtet ist, Huminmoleküle mit einem (ge-

wichtsmittleren) Molekulargewicht > 10000 g/mol im Filtrat abzureichern, im Vergleich mit dem Filterkuchen.

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei die Filtereinrichtung dazu eingerichtet ist, dass mindestens 90 Gew.-% der
5 Feststoffe aus der Mischung (M3) abgetrennt werden, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 100 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der Feststoffe in der Mischung (M3).

Das oben im Text zu Filtration und Waschung des Filterkuchens gemäß Schritt (e) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise
10 wie oben im Text als bevorzugt definiert) Gesagte gilt für die beschriebene Anlage und deren bevorzugte Ausführungsformen entsprechend.

Besonders bevorzugt ist eine beschriebene Anlage (wie vorstehend beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend als bevorzugt definiert), wobei der Reaktor (D) eine Heizeinrichtung aufweist, die so eingerichtet ist, dass der Reaktionsraum des Reaktors (D) auf
15 eine Temperatur von mehr als 100 °C eingestellt werden kann, vorzugsweise mittels eines Thermostaten.

Das oben im Text zum Reagieren lassen gemäß Schritt (d) des beschriebenen Verfahrens (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) Gesagte gilt für die beschriebene Anlage und deren bevorzugte
20 Ausführungsformen entsprechend.

Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung der vorstehend im Text beschriebenen Anlage (vorzugsweise eine beschriebene Anlage, wie vorstehend im Text als bevorzugt definiert) zur Durchführung des oben im Text beschriebenen, beschriebenen
25 Verfahrens (vorzugsweise ein beschriebenes Verfahren, wie oben im Text als bevorzugt definiert).

Das oben im Text zum beschriebenen Verfahren (ein Verfahren wie oben im Text beschrieben, vorzugsweise wie oben im Text als bevorzugt definiert) und zur beschriebenen Anlage (eine Anlage wie vorstehend im Text beschrieben, vorzugsweise wie vorstehend
30 im Text als bevorzugt definiert) Gesagte gilt für die beschriebene Verwendung entsprechend.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

A Analytik:

Analysenmethode zur Humin-Analytik mittels Größenausschluss-Chromatographie:

Als Gerät wurde ein Agilent 1100 Series mit Pumpe, Autosampler, UV- und DRI-Detektor
5 und Entgaser eingesetzt. Der UV-Detektor wurde bei einer Wellenlänge von 400nm
betrieben. Für die Chromatographie wurden drei in Serie geschaltete Säulen verwendet:
Eine Vorsäule (HFIPgel Guard, 50 x 7.5 mm, Agilent) und anschließend zwei Säulen vom
Typ HFIPgel, 300 x 7.5 mm (Agilent).

Als Eluent wurde eine Mischung aus Hexafluoroisopropanol mit 0,05 Gew.-% Kalium-
10 Trifluoroacetat (bezogen auf die Gesamtmenge des Eluenten) bei einer Flussrate von 1,0
mL/min verwendet. Der Säulenofen wurde auf 35°C eingestellt und ein typisches Proben-
volumen von 50 µL injiziert.

Alle Proben (enthaltend Humine) wurden vor der Analyse mittels eines Millipore Millex FG
(0,2 µm) Filters filtriert. Die Probenkonzentrationen nach Filtration betragen ca. 1,5
15 mg/mL.

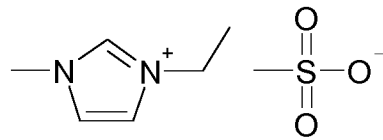
Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit Hilfe von Referenzverbindungen mit sehr enger
Molmassenverteilung (PMMA, 800-1820000 g/mol, Polymer Standard Services, Mainz,
Germany) durchgeführt. Für Analyten, die außerhalb des Kalibrierungsbereichs der
Referenzverbindungen lagen, wurde die Molmassenverteilung unter Berücksichtigung der
20 vorliegenden Ausschluss- und Permeationsgrenzen mittels Extrapolation abgeschätzt.
Die Grenze für die niedrigste noch mögliche Integration wurde auf 18,77 mL festgelegt,
was einer Molmasse von 501 g/mol entspricht.

Die Messdaten wurden mittels WinGPC 8.1 (Polymer Standard Services, Mainz, Germa-
ny) aufgezeichnet. Die Kalibrierung mittels PMMA-Standards wurde mit dem DRI-
25 Detektor (Differentiation Refractive Index) durchgeführt. Die Zeitverzögerung zwischen dem
UV- und dem DRI-Detektor wurde durch Vergleich der UV-Signale des PMMA Standards
bei 12600 g/mol bei 230 nm ermittelt. Auf diese Weise konnte das UV-Signal direkt mit
derselben Kalibrierkurve prozessiert werden, die mittels der PMMA-Standards auf dem
DRI-Detektor erhalten wurde.

B Ausführungsbeispiel:Beispiel 1: Dehydratisierung von Fructose-Sirup und Herstellung von HMF und Huminen:

Die Dehydratisierung von Fructose-Sirup wurde in einem 2L-Doppelmantel-Glasreaktor mit Scheibenrührer, Strömungsbrechern und Thermostat, sowie einem Destillat-Übergang mit Schlangenkühler und Anschluss für eine Vakuumpumpe durchgeführt.

Als ionische Flüssigkeit wurde ein Salz der Formel (III) eingesetzt (EMIM OMs).



(III)

1.1 Schritte (a) und (b): Herstellen eines Startgemisches (S) sowie Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S) zur Bildung eines Produktgemisches (P1); zudem: Überführen des Produktgemisches (P1) in eine Mischung (P2):

In einem ersten Teilschritt wurden 1200 g der ionischen Flüssigkeit EMIM OMs zusammen mit 4,6 g (ca. 47,9 mmol) Methansulfonsäure (MsOH) als Katalysator in den 2L-Doppelmantel-Glasreaktor vorgelegt. Anschließend wurde diese erste Teilmischung bei 100 mbar auf 150°C erhitzt. In einem zweiten Teilschritt wurden innerhalb von 110 min 1200g Fructose-Sirup (als 67%ige Lösung in Wasser) kontinuierlich zudosiert und die Innentemperatur der Flüssigphase durch externe Wärmezufuhr durchschnittlich bei 130°C gehalten. Nach beendeter Zugabe des Fructose-Sirups wurde noch für die Dauer von 30 Minuten bei 130°C nachgerührt. Es resultierte eine Produktmischung (P1). Anschließend ließ man die Produktmischung (P1) auf Raumtemperatur abkühlen.

Die abgekühlte Produktmischung (P1) umfasste die in Tabelle 1 genannten Verbindungen bzw. Substanzen:

Tabelle 1:

Verbindung / Substanz	Menge [Gew.-%]
Saccharide (Gesamtmenge an Fructose und Glucose)	< 2

5-Hydroxymethylfurfural (HMF)	24 ± 1,5
5,5'-[oxybis(methylen)]bis-2-Furancarboxaldehyd (Di-HMF)	< 1 ± 0,5
ionische Flüssigkeit (EMIM OMs)	67 ± 2,5
Wasser	2 ± 0,5
Methansulfonsäure (MsOH)	0,3
Sonstige	6 ± 1,5

Der Umsatz betrug 95 % und die Ausbeute an HMF betrug 78 %, bezogen auf die Gesamtmenge an eingesetzter Fructose (aus dem Fructose-Sirup).

5 Anschließend wurde die Produktmischung (P1) weiterbehandelt (siehe nachfolgenden Absatz), so dass eine Mischung (P2) resultierte.

Zu der abgekühlten Produktmischung (P1) wurden zu diesem Zweck unter Rühren 103,2 g (ca. 45,5 mmol) einer EMIM Hydroxyd-Lösung (EMIM OH, 5,65%ig in Wasser) zugegeben, um die als Katalysator für die Dehydratisierung zugegebene Menge an Methansulfonsäure (MsOH) weitestgehend (ca. 95%) zu neutralisieren. 10 Während der Teil-Neutralisierung stiegen die Leitfähigkeit der abgekühlten Produktmischung von 1521 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf 4,70 mS/cm und der pH-Wert von 2,54 auf 4,22 an.

15 Anschließend wurde die teil-neutralisierte Mischung in einen kontinuierlich betriebenen Glas-Dünnschichtverdampfer (Oberfläche: 920 cm^2) überführt und bei einer Temperatur von 160°C und einem Druck von 60 mbar behandelt. Anschließend betrug die Menge an Wasser weniger als 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der wärmebehandelten Mischung. Es resultierte eine wasserarme, teil-neutralisierte Mischung (P2).

20 Die wasserarme, teil-neutralisierte Mischung (P2) umfasste die in Tabelle 3 genannten Verbindungen bzw. Substanzen:

Tabelle 3:

Verbindung / Substanz	Menge [Gew.-%]
-----------------------	----------------

Saccharide (Gesamtmenge an Fructose und Glucose)	< 2
5-Hydroxymethylfurfural (HMF)	25 ± 1,5
5,5'-[oxybis(methylen)]bis-2-Furancarboxaldehyd (Di-HMF)	< 1 ± 0,5
ionische Flüssigkeit (EMIM OMs)	68 ± 2,5
Wasser	< 0,3
Methansulfonsäure (MsOH)	< 0,1
Sonstige	6 ± 1,5

1.2 Schritt (c): mittels einer ersten Trennoperation selektives Abtrennen von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF):

Die wasserarme, teil-neutralisierte Mischung (P2) ((M1) ist im vorliegenden Fall in Schritt (c) identisch mit (P2)) wurde anschließend zur Abtrennung des HMF von der ionischen Flüssigkeit in einem Glas-Kurzwegverdampfer des Typs VKL 70-4-SKR der Firma VTA einer Kurzwegverdampfung unterzogen.

Die apparative Anlage zur Kurzwegverdampfung umfasste die folgenden Module: einen beheizten Vorlagebehälter, eine regelbare Zahnradpumpe zur Dosierung der Vorlage, einen Verdampfer mit innenliegendem Rotor, bestückt mit einem Kammwischer aus Grafitteflon, eine über ein HT-Thermostat regelbare Wandheizung, einen Intensivkühler, ausgestaltet als Kühlfinger und gefüllt mit einem Kühlmedium, einen beheizten Sumpfauslass, steuerbar über eine Zahnradpumpe, einen gekühlten Destillatauslass, einen Leichtsiederauslass mit Kühlfalle und eine zweistufig arbeitende Öldrehschieberpumpe mit zuschaltbarer Diffusionspumpe und Vakuumdrosselung über ein Nadelventil zur Vakuumerzeugung.

Die Verdampferoberfläche betrug 465 cm². Der innenliegende Rotor wurde mit einer Drehzahl von 400 Umdrehungen pro Minute betrieben. Die Temperatur im Vorlagebehälter betrug 50°C. Die Temperatur im Kondensator betrug 35°C.

Die Kurzwegverdampfung wurde bei 190°C Öltemperatur und 0,1 mbar durchgeführt. Die Zulaufgeschwindigkeit der Mischung (M1) (d.h. (P2)) in den Kurzwegverdampfer betrug 1150g/h. Unter diesen Bedingungen wurden ca. 95% des HMF aus

der Mischung (M1) (d.h. (P2)) abgetrennt und die Mischung (P3) erhalten. Die in der Mischung (P3) enthaltenen Verbindungen bzw. Substanzen sind in Tabelle 4 genannt:

Tabelle 4:

Verbindung / Substanz	Menge [Gew.-%]
Saccharide (Gesamtmenge an Fructose und Glucose)	< 2
5-Hydroxymethylfurfural (HMF)	< 1,3
5,5'-[oxybis(methylen)]bis-2-Furancarboxaldehyd (Di-HMF)	< 0,1
ionische Flüssigkeit (EMIM OMs)	87,6 ± 2,5
Wasser	< 0,1
Methansulfonsäure (MsOH)	<0,1
Sonstige	10,9 ± 1,5

5

Die Säurezahl der Mischung (P3) betrug 3,4 mg KOH/g.

1.3 Schritt (d): Reagieren lassen einer umzusetzenden Mischung (M2):

Mischung (P3) wurde in acht gleich große Fraktionen aufgeteilt und jede der Fraktionen in einen Mehrhalskolben überführt und dort kontinuierlich gerührt.

10 Vier der acht Fraktionen wurde Methansulfonsäure (MsOH) zugesetzt, bis die Menge an Methansulfonsäure in den vier Fraktionen jeweils 0,45 Gew-% betrug, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweils mit MsOH versetzten Fraktion. Es resultierten gemäß Schritt (d) die folgenden vier (P4)-Mischungen: (P4-1), (P4-2), (P4-3) und (P4-4),

15 Den verbliebenen vier Fraktionen wurde keine Methansulfonsäure (MsOH) zugesetzt. Es resultierten die folgenden vier (P3)-Mischungen: (P3-1), (P3-2), (P3-3) und (P3-4).

Das in Schritt (d) definierte Reagieren lassen bedeutet für das vorliegende Beispiel ein Erhitzen der jeweiligen (P3)- bzw. (P4)-Mischungen (als Mischungen (M2)) auf

Temperaturen bis 145°C und eine Dauer im Bereich von 30 bis 120 Minuten. Die genauen Temperaturen und Zeiten sind in Tabelle 5 für jede einzelne Mischung angegeben.

Tabelle 5:

Fraktion	Temperatur [°C]	Zeit [min]
(P3-1) (keine MsOH)	25	60
(P3-2) (keine MsOH)	120	60
(P3-3) (keine MsOH)	145	60
(P3-4) (keine MsOH)	145	120
(P4-1) (mit MsOH)	25	60
(P4-2) (mit MsOH)	120	60
(P4-3) (mit MsOH)	145	60
(P4-4) (mit MsOH)	145	120

5

Bei den Fraktionen „(P3-1) (kein MsOH)“ und „(P4-1) (mit MsOH)“ handelt es sich um (Referenz-)Proben, die nicht erwärmt wurden (die Temperatur von 25°C entspricht der Raumtemperatur ohne zusätzliche Wärmezufuhr). Der Fraktion „(P4-1) (mit MsOH)“ wurde lediglich MsOH zugesetzt (wie vorstehend beschrieben).

10

Es resultierten die folgenden (P5)-Fraktionen: (P5-1), (P5-2), (P5-3), (P5-4), (P5-5), (P5-6), (P5-7) und (P5-8), wobei

(P3-1) durch die Behandlung nicht signifikant in ihrer Zusammensetzung geändert wurde (Referenzprobe), aber für die Zwecke der nachfolgenden Diskussion nach dem angegebenen Behandlungszeitraum als (P5-1) bezeichnet wurde, und entsprechend

15

(P3-2) durch das Reagieren lassen zu (P5-2) wurde, und
entsprechend

(P3-3) zu (P5-3),

(P3-4) zu (P5-4),

(P4-1) zu (P5-5),

(P4-2) zu (P5-6),

5 (P4-3) zu (P5-7) und

(P4-4) zu (P5-8).

Die Fraktionen (P5-1), (P5-2), (P5-3), (P5-4), (P5-5), (P5-6), (P5-7) und (P5-8) wurden anschließend in Schritt (e) weiterbehandelt.

10 Anmerkung: Angaben zum gewichtsmittleren Molekulargewicht der (P5)-Fraktionen sind in Tabelle 6 zusammengefasst, siehe unten.

1.4 Schritt (e): selektives Abtrennen von Huminen aus Mischungen (M3):

15 Sämtliche der nach 1.3 erhaltenen (P5)-Fraktionen wurden in Schritt (e) mit Wasser (bei 25°C) versetzt. Das Wasser wurde den einzelnen Mischungen (Fraktionen) über einen Zeitraum von 45 Minuten zugeführt, bis die Gesamtmenge an Wasser in jeder Fraktion 2 kg Wasser pro 1 kg Fraktion betrug. Es resultierten (P6)-Mischungen, wobei

(P5-1) durch das Versetzen mit Wasser zu (P6-1) wurde, und entsprechend

(P5-2) zu (P6-2),

(P5-3) zu (P6-3),

20 (P5-4) zu (P6-4),

(P5-5) zu (P6-5),

(P5-6) zu (P6-6),

(P5-7) zu (P6-7) und

(P5-8) zu (P6-8)

25 Die resultierenden Mischungen werden nachfolgend zusammenfassend auch als (P6)-Mischungen bezeichnet. Jede der (P6)-Mischungen ist eine (M3)-Mischung im Sinne des beschriebenen Schrittes (e).

Anschließend wurden die einzelnen (P6)-Mischungen (d.h. (M3)-Mischungen im Sinne des beschriebenen Schrittes (e)) über eine Nutsche abgesaugt (Blaubandfilter) und jeder resultierende Filterkuchen zusätzlich mit Wasser nachgewaschen. Es resultierten entsprechende (i) (P7)-Mischungen, wobei

- 5 aus (P6-1) durch die besagte Filtration eine Mischung (P7-1) resultierte (als Filtrat), und entsprechend,
aus (P6-2) eine Mischung (P7-2),
aus (P6-3) eine Mischung (P7-3),
aus (P6-4) eine Mischung (P7-4),
10 aus (P6-5) eine Mischung (P7-5),
aus (P6-6) eine Mischung (P7-6),
aus (P6-7) eine Mischung (P7-7) und
aus (P6-8) eine Mischung (P7-8)

15 Die resultierenden Mischungen (wasserhaltige Filtrate) werden nachfolgend zusammenfassend auch als (P7)-Mischungen bezeichnet; zudem resultierten jeweils (ii) Filterkuchen und (iii) Waschlösungen.

Nach der Filtration wurde für jede (P5)-Mischung der Feststoffanteil (in Gew.-%) bestimmt, d.h. der Anteil an Feststoff, der durch Filtration in Schritt (e) abgetrennt wurde, als Trockenmasse Feststoff bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen
20 (P5)-Mischung. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6, zweite Spalte angegeben.

Die als Filterkuchen abgetrennten Feststoffe enthielten Humine. Die Filterkuchen wurden über Nacht bei 80°C unter Vollvakuum im Trockenschrank getrocknet. Es wurden entsprechende Feststofffraktionen erhalten.

25 Die Feststofffraktionen wurden anschließend chromatographisch mittels Gelpermeationschromatographie untersucht (vgl. zusätzlich die Ausführungen oben im Text), um das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w [g/mol]) der jeweiligen Feststofffraktion zu ermitteln. Die Ergebnisse, bezogen auf die jeweilige (P5)-Mischung, sind in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6:

(P5)-Mischung	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Mw [g/mol]
(P5-1) (keine MsOH)	3,9	13200
(P5-2) (keine MsOH)	4,4	18200
(P5-3) (keine MsOH)	5,1	28700
(P5-4) (keine MsOH)	5,4	34600
(P5-5) (mit MsOH)	4,0	14100
(P5-6) (mit MsOH)	4,8	19000
(P5-7) (mit MsOH)	7,3	38300
(P5-8) (mit MsOH)	6,4	43300

1.5 Schritt (f): Rückführen:

5 In einem nächsten Schritt wurden die erhaltenen (P7)-Mischungen (wässrige Filtrate) so behandelt, dass das Wasser weitestgehend abgetrennt wurde. Hierzu wurden die (P7)-Mischungen einem Rotationsverdampfer zugeführt und bei einer Badtemperatur von 80°C und bei einem Druck von 2 mbar weitestgehend von Wasser befreit. Es resultierten entsprechende (P8)-Mischungen. Die Wasserrestmengen in den (P8)-Mischungen lagen in einem Bereich von 0,8 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen (P8)-Mischung.

10

Anschließend wurde das gewichtsmittlere Molekulargewicht (Mw [g/mol]) der in den (P8)-Mischungen verbliebenen, wasserlöslichen Humine mittels oben genannter Gelpermeationschromatographie untersucht. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7:

(P8)-Mischung	Mw [g/mol]
(P8-1) (keine MsOH)	1850
(P8-2) (keine MsOH)	1990
(P8-3) (keine MsOH)	1640
(P8-4) (keine MsOH)	1460
(P8-5) (mit MsOH)	1190
(P8-6) (mit MsOH)	1930
(P8-7) (mit MsOH)	1110
(P8-8) (mit MsOH)	1010

Die vorstehende Tabelle 6 zeigt, dass der Anteil höhermolekularer abtrennbarer (und somit letztendlich auch abgetrennter) Humine in einer entsprechenden Mischung bei Erwärmung auf eine Temperatur von mehr als 100°C für eine Dauer von z.B. einer Stunde oder mehr signifikant erhöht ist, verglichen mit den Mischungen (P5-1) (Referenzprobe) und (P5-5), die nicht zusätzlich erwärmt wurden. Eine Zugabe von MsOH zur Herstellung der (P4)-Mischungen erhöht zudem die Menge abtrennbarer Humine, verglichen mit ansonsten identischen (P-3)-Mischungen, denen kein MsOH hinzugegeben wurde.

5

10

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Huminen, mit folgenden Schritten:

(a) Bereitstellen oder Herstellen eines Startgemisches (S) umfassend

5 ein, zwei oder mehr Startverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexosen, Oligosacchariden umfassend Hexose-Einheiten, und Polysacchariden umfassend Hexose-Einheiten,

ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa,

10 optional zusätzlich einen oder mehrere Katalysatoren für die Umsetzung der einen Startverbindung bzw. zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

optional Wasser,

optional weitere Substanzen,

15 (b) bei oder nach Schritt (a) Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S), so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit eine Produktmischung (P1) bildet umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

20 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

Humine und

sonstige Bestandteile,

(c) danach mittels einer ersten Trennoperation selektives Abtrennen von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus einer aufzutrennenden Mischung (M1), wobei diese

aufzutrennende Mischung (M1) die in Schritt (b) erhaltene Produktmischung (P1) oder eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P2) ist,

so dass eine Mischung (P3) resultiert umfassend

5 eine nicht abgetrennte Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

eine nicht abgetrennte Menge an 5-Hydroxymethylfurfural (HMF),

eine nicht abgetrennte Menge an Huminen und

sonstige Bestandteile,

wobei in der resultierenden Mischung (P3)

10 - das molare Verhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der organischen Kationen der besagten ein, zwei oder mehr organischen Salze mit einem organischen Kation und

- das Massenverhältnis von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zu der Gesamtmenge der Humine

15 jeweils kleiner ist als in der aufzutrennenden Mischung (M1),

(d) nach Schritt (c) Reagieren lassen einer umzusetzenden Mischung (M2), wobei diese umzusetzende Mischung (M2) die aus Schritt (c) resultierende Mischung (P3) oder eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P4) ist,

so dass eine Mischung (P5) resultiert umfassend

20 eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation,

Humine und

sonstige Bestandteile,

wobei in der resultierenden Mischung (P5) das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Gesamtmenge an Huminen größer ist als in der umzusetzenden Mischung (M2),

- (e) nach Schritt (d) selektives Abtrennen von Huminen aus einer aufzutrennenden Mischung (M3), wobei diese aufzutrennende Mischung (M3) die in Schritt (d) erhaltene
5 Mischung (P5) oder eine daraus in weiteren Schritten erhaltene Mischung (P6) ist,

so dass eine Mischung (P7) entsteht umfassend

eine Menge der besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation

und

sonstige Bestandteile,

- 10 (f) nach Schritt (e) Rückführen der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation zum Herstellen oder Bereitstellen eines Startgemisches gemäß Schritt (a),

wobei das selektive Abtrennen gemäß Schritt (e) umfasst

- 15 (e1) das Vermischen von Wasser und/oder einer anderen polaren Substanz mit der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass Humine als Feststoff gebildet werden

und anschließend

(e2) das Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren kontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei zumindest ein Anteil der in Schritt (a) eingesetzten Menge an ein, zwei oder mehr Salzen mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt $< 180\text{ °C}$ und einem Siedepunkt $> 200\text{ °C}$ bei

1013,25 hPa zumindest 10, vorzugsweise zumindest 50, bevorzugt zumindest 100 mal nacheinander die Verfahrensschritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) durchläuft,

wobei vorzugsweise zumindest ein Anteil von 90 Gew.-%, bevorzugt 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 99 Gew.-% der in Schritt (a) eingesetzten Menge an ein, zwei oder mehr
5 Salzen mit einem organischen Kation und einem Schmelzpunkt < 180 °C und einem Siedepunkt > 200 °C bei 1013,25 hPa zumindest 10, vorzugsweise zumindest 50, bevorzugt zumindest 100 mal nacheinander die Verfahrensschritte (a), (b), (c), (d), (e) und (f) durchläuft.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen gemäß Schritt (e2) eine Filtration und eine Waschung des Filterkuchens umfasst.
10

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Filtration so unter Verwendung einer Filtereinrichtung durchgeführt wird, dass im Filtrat Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol abgereichert sind, im Vergleich mit dem Filterkuchen.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Reagieren lassen gemäß Schritt (d) zumindest zeitweilig bei einer Temperatur von mehr als 100 °C erfolgt.
15

7. Anlage zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend

20 (A) eine Einrichtung zum Bereitstellen oder Herstellen des Startgemisches (S),

(B) einen Reaktor zum Einstellen von Reaktionsbedingungen in dem Startgemisch (S), so dass sich eine Menge der einen Startverbindung oder zumindest einer der zwei oder mehr Startverbindungen umsetzt und somit die Produktmischung (P1) bildet,

(C) eine dem Reaktor (B) nachgeschaltete erste Trennvorrichtung, die dazu eingerichtet ist, mittels einer ersten Trennoperation selektiv 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) aus der aufzutrennenden Mischung (M1) abzutrennen, so dass die Mischung (P3) resultiert,
25

(D) einen der ersten Trennvorrichtung (C) nachgeschalteten Reaktor zum Reagieren lassen der umzusetzenden Mischung (M2), so dass die Mischung (P5) resultiert,

(E) eine dem Reaktor (D) nachgeschaltete zweite Trennvorrichtung zum selektiven Abtrennen von Huminen aus der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass die Mischung (P7) entsteht,

(F) eine der zweiten Trennvorrichtung (E) nachgeschaltete Rückführeinrichtung zum
5 Rückführen der Gesamtmenge oder eines Teils der Gesamtmenge der in der Mischung (P7) enthaltenen besagten ein, zwei oder mehr Salze mit einem organischen Kation, zum Herstellen oder Bereitstellen des Startgemisches (S) in der Einrichtung (A)

wobei die dem Reaktor (D) nachgeschaltete zweite Trennvorrichtung (E) umfasst

(E1) eine Einrichtung zur Vermischung von Wasser und/oder einer anderen polaren
10 Substanz mit der aufzutrennenden Mischung (M3), so dass Humine als Feststoff gebildet werden,

und der Einrichtung (E1) nachgeschaltet

(E2) eine Vorrichtung zum Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen.

15 8. Anlage nach Anspruch 7, wobei die Anlage zur kontinuierlichen oder semi-kontinuierlichen Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) und Huminen eingerichtet ist.

9. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 8, wobei die Vorrichtung (E2) zum Abtrennen von als Feststoff vorliegenden Huminen von als Flüssigkeit vorliegenden Bestandteilen eine Filtereinrichtung zum Filtrieren und zum Waschen des resultierenden Filterkuchens umfasst.
20

10. Anlage nach Anspruch 9, wobei die Filtereinrichtung dazu eingerichtet ist, Huminmoleküle mit einem Molekulargewicht > 10000 g/mol im Filtrat abzureichern, im Vergleich mit dem Filterkuchen.

25 11. Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei der Reaktor (D) eine Heizeinrichtung aufweist, die so eingerichtet ist, dass der Reaktionsraum des Reaktors (D) auf eine Temperatur von mehr als 100 °C eingestellt werden kann, vorzugsweise mittels eines Thermostaten.

12. Verwendung einer Anlage nach einem der Ansprüche 7 bis 11 zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

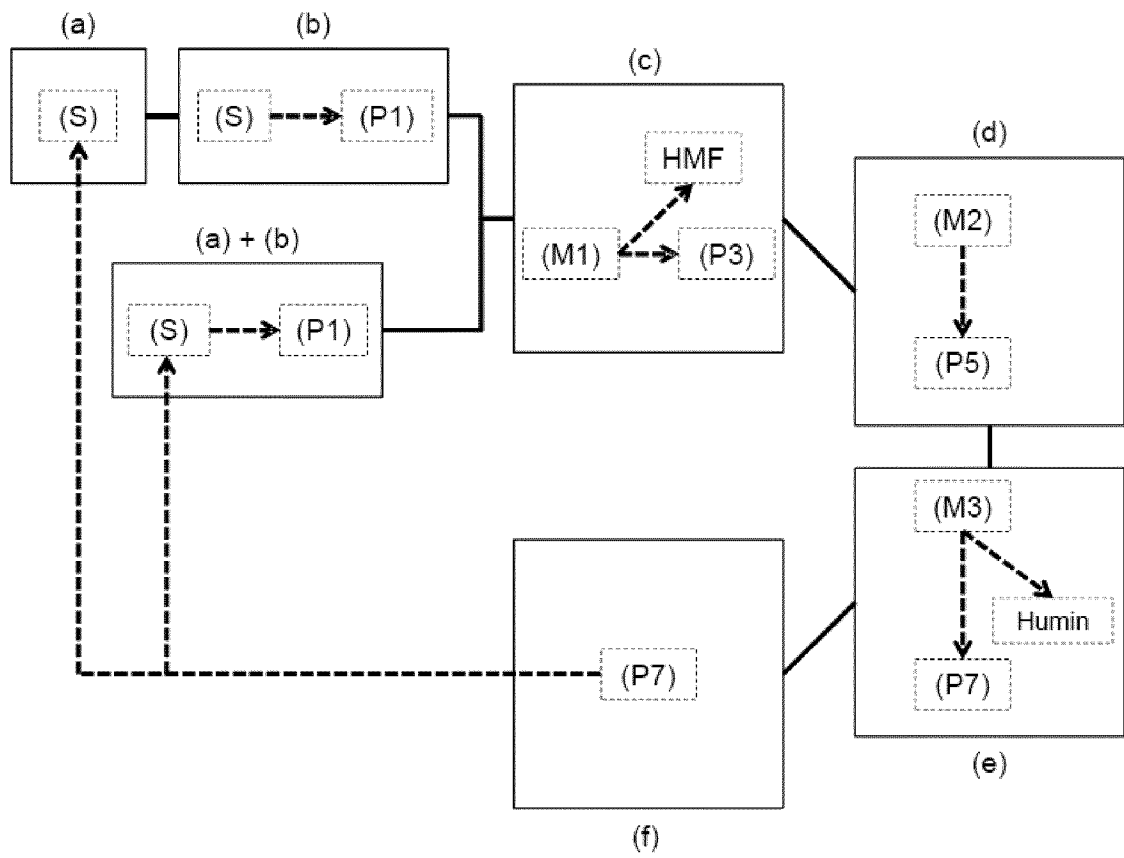


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061971

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/46 B01J19/24
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 B01J
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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 813 494 A1 (BASF SE [DE]) 17 December 2014 (2014-12-17) cited in the application das ganze Dokument; insbesondere, die Ansprüche 1, 2, 9 und 12 -----	1-12
A	WO 2011/101317 A1 (STATOIL PETROLEUM AS [NO]; BOERRESEN BOERRE TORE [NO]; KOTLAR HANS KRI) 25 August 2011 (2011-08-25) cited in the application das ganze Dokument; insbesondere, die Figur 1 -----	8
A	WO 2014/189991 A1 (SEGETIS INC [US]) 27 November 2014 (2014-11-27) cited in the application das ganze Dokument; insbesondere die Figur 1b und 4 -----	8
	-/--	

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 7 July 2016	Date of mailing of the international search report 12/08/2016
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 Fink, Dieter

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/061971

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/018799 A1 (SUCRERIES ET RAFFINERIES D ERS [FR]; LAURENT FRANCIS [FR]; SEGUINAUD A) 3 March 2005 (2005-03-03) cited in the application the whole document -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/061971

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2813494	A1	17-12-2014	CA 2914308 A1 18-12-2014
			CN 105452231 A 30-03-2016
			EP 2813494 A1 17-12-2014
			EP 3008048 A2 20-04-2016
			KR 20160018703 A 17-02-2016
			US 2014371473 A1 18-12-2014
			WO 2014199306 A2 18-12-2014

WO 2011101317	A1	25-08-2011	BR 112012020517 A2 06-10-2015
			CA 2789930 A1 25-08-2011
			CN 103221546 A 24-07-2013
			EP 2536840 A1 26-12-2012
			US 2013059354 A1 07-03-2013
			WO 2011101317 A1 25-08-2011

WO 2014189991	A1	27-11-2014	AU 2014268648 A1 26-11-2015
			CN 105246869 A 13-01-2016
			EP 2999688 A1 30-03-2016
			US 2016122278 A1 05-05-2016
			WO 2014189991 A1 27-11-2014

WO 2005018799	A1	03-03-2005	FR 2858618 A1 11-02-2005
			WO 2005018799 A1 03-03-2005

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D307/46 B01J19/24
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D B01J

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 813 494 A1 (BASF SE [DE]) 17. Dezember 2014 (2014-12-17) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument; insbesondere, die Ansprüche 1, 2, 9 und 12 -----	1-12
A	WO 2011/101317 A1 (STATOIL PETROLEUM AS [NO]; BOERRESEN BOERRE TORE [NO]; KOTLAR HANS KRI) 25. August 2011 (2011-08-25) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument; insbesondere, die Figur 1 -----	8
A	WO 2014/189991 A1 (SEGETIS INC [US]) 27. November 2014 (2014-11-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument; insbesondere die Figur 1b und 4 -----	8
	-/--	



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 er-
scheinen 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

7. Juli 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/08/2016

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

Fink, Dieter

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/018799 A1 (SUCRERIES ET RAFFINERIES D ERS [FR]; LAURENT FRANCIS [FR]; SEGUINAUD A) 3. März 2005 (2005-03-03) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/061971

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2813494	A1	17-12-2014	CA 2914308 A1 18-12-2014
			CN 105452231 A 30-03-2016
			EP 2813494 A1 17-12-2014
			EP 3008048 A2 20-04-2016
			KR 20160018703 A 17-02-2016
			US 2014371473 A1 18-12-2014
			WO 2014199306 A2 18-12-2014

WO 2011101317	A1	25-08-2011	BR 112012020517 A2 06-10-2015
			CA 2789930 A1 25-08-2011
			CN 103221546 A 24-07-2013
			EP 2536840 A1 26-12-2012
			US 2013059354 A1 07-03-2013
			WO 2011101317 A1 25-08-2011

WO 2014189991	A1	27-11-2014	AU 2014268648 A1 26-11-2015
			CN 105246869 A 13-01-2016
			EP 2999688 A1 30-03-2016
			US 2016122278 A1 05-05-2016
			WO 2014189991 A1 27-11-2014

WO 2005018799	A1	03-03-2005	FR 2858618 A1 11-02-2005
			WO 2005018799 A1 03-03-2005
