

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-547101

(P2024-547101A)

(43)公表日 令和6年12月26日(2024.12.26)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 7 D 307/48 (2006.01)	C 0 7 D 307/48	4 D 0 5 6
B 0 1 D 11/04 (2006.01)	B 0 1 D 11/04	C

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全23頁)

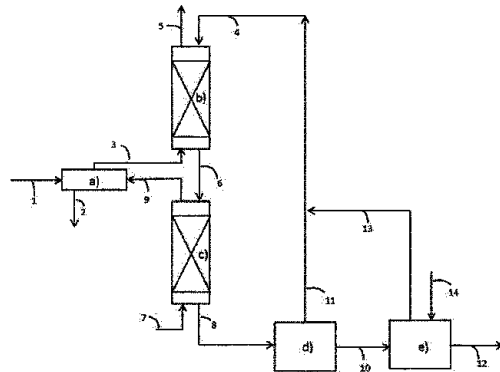
(21)出願番号	特願2024-537841(P2024-537841)	(71)出願人	591007826 イエフペ エネルジ ヌヴェル I F P E N E R G I E S N O U V E L L E S
(86)(22)出願日	令和4年12月6日(2022.12.6)	(74)代理人	100106091 弁理士 松村 直都
(85)翻訳文提出日	令和6年8月21日(2024.8.21)	(74)代理人	100199369 弁理士 玉井 尚之
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/084586	(74)代理人	100228175 弁理士 近藤 充紀
(87)国際公開番号	WO2023/117406	(72)発明者	ジャカン マルク フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マ ルメゾン セデックス アヴニウドゥ ボ 最終頁に続く
(87)国際公開日	令和5年6月29日(2023.6.29)		
(31)優先権主張番号	2114335		
(32)優先日	令和3年12月23日(2021.12.23)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA ,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR ,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - H M F) 水溶液の製造方法

(57)【要約】

本発明は、5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - H M F) の水溶液を製造するための方法であって、以下の工程を連続して含む方法に関する。a) 5 - H M F およびジメチルスルホキシド (D M S O) を含有している給送物を、逆洗工程 c) からの中間水性逆抽出物と接触させる工程、b) 有機溶媒による液 - 液抽出、続いて、水性溶媒による逆洗工程 c) ; 5 - H M F および溶媒を豊富に含む有機ラフィネートを得る。ラフィネートは、次いで、濃縮工程 d) を経て、次に水蒸気蒸留工程 e) を経て、5 - H M F の水溶液を得る。

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - H M F) の水溶液を製造するための方法であって、以下の工程を含む方法：

- 工程 a) : 5 - H M F およびジメチルスルホキシド (D M S O) を含んでいる供給原料 (1) を、中間水性逆抽出物 (9)、有利には工程 c) から得られた中間水性逆抽出物 (9) の少なくとも一部分と接触状態に置く；少なくとも 1 つの水性混合物 (3) を得る、

- 工程 b) : 工程 a) の終結の際に得られた混合物 (3) の抽出溶媒 (4) の存在中の液 - 液抽出；水性ラフィネート (5) と、中間有機抽出物 (6) とを生じさせる、およびその後の、

- 水性溶媒 (7) で逆洗浄する工程 c) : 中間水性逆抽出物 (9) と、5 - H M F および有機溶媒を含んでいる有機ラフィネート (8) とを生じさせる、

- 工程 d) : 有機溶媒の少なくとも一部を除去することによって工程 c) から得られた有機ラフィネート (8) を濃縮する；濃縮済み有機抽出物 (10) と、有機溶媒を含んでいる流れ (11) とを生じさせ、当該濃縮済み有機抽出物は、5 - H M F を、好ましくは 40 重量%以上の含有率で、および残留有機溶媒を、好ましくは 60 重量%以下の含有率で含んでいる、

- 水蒸気蒸留工程 e) : 工程 d) から得られた濃縮済み有機抽出物 (10) を水の存在中で蒸留することによって実行する；5 - H M F の水溶液 (12) と、有機溶媒を含んでいる流れ (13) とを生じさせる。

【請求項 2】

工程 b) からの中間有機抽出物 (6) を逆洗工程 c) に給送する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 d) における有機溶媒の気化を、大気圧でまたは減圧下に、好ましくは 0 . 1 ~ 0 . 01 M P a の圧力で、優先的には減圧下に 0 . 09 ~ 0 . 01 M P a の圧力で実行する、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 d) における液の温度を、130 未満に保持し、好ましくは 100 未満に保持し、より好ましくは 70 未満に保持する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

工程 d) の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物 (10) の 5 - H M F 含有率は、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して、最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、より好ましくは最低 60 重量%、かつ、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して、好ましくは 95 重量%以下、好ましくは 90 重量%以下、より好ましくは 85 重量%以下であり、残留有機溶媒含有率は、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して、最低 5 重量%、好ましくは最低 10 重量%、かつ、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して、好ましくは 60 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 40 重量%以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

水性流 (14) を水蒸気蒸留工程 e) に給送する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 4 つに記載の方法。

【請求項 7】

工程 e) を、大気圧でまたは減圧下に、特に、0 . 1 M P a ~ 0 . 001 M P a の圧力で、好ましくは減圧下 0 . 08 ~ 0 . 005 M P a の圧力で実行する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

工程 e) を、蒸留塔において、好ましくは 140 未満、好ましくは 130 未満、好ましくは 120 未満、好ましくは 110 未満、好ましくは 100 未満の塔底温度で

10

20

30

40

50

実行する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 9】

抽出溶媒 (4) を、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、チオフェン、アニソールおよびトルエンから選び、大いに好ましくはメチルイソブチルケトンである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

逆洗工程 c) における水性溶媒 (7) の中間有機抽出物 (6) に相対する重量比 (重量 / 重量) は、0.04 ~ 5、好ましくは 0.07 ~ 3、より好ましくは 0.1 ~ 1 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

10

【請求項 11】

工程 a) の上流で、糖を 5 - HMF に脱水する工程を含み、当該工程を、好ましくは、1 種または複数種の糖を含んでいる糖供給原料を、DMSO および酸性脱水触媒と接触状態に置くことによって行い、その際の温度は、好ましくは 50 ~ 150、好ましくは 60 ~ 140、好ましくは 70 ~ 130、より好ましくは 80 ~ 120 であり、好ましくは、その際の圧力は、1 ~ 0.001 MPa、より好ましくは 0.1 ~ 0.01 MPa である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 41 つに記載の方法。

【請求項 12】

方法内で生じた水 - DMSO 混合物を処理する工程 f) を含み、水性流出物の製造を可能にし、当該水性流出物を、全体的に若しくは部分的に逆洗工程 c) において、および / または工程 e) において用いてよい、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、5 - ヒドロキシメチルフルフラール (5 - HMF) の水溶液の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

5 - HMF は、バイオマスから生ずる有利な化合物であり、多くの分野、とりわけ製薬、農芸化学、またはスペシャリティ化学において利用することができる。長年にわたり、糖類の脱水による 5 - HMF の製造が知られており、多くの調査研究の対象を形成してきた。膨大な脱水条件が存在し、とりわけ、例えば以下の方法について言及され得る：

30

- 5 - HMF は、水性媒体中で一般には酸触媒の存在中で得ることができる。この酸触媒により、C6 糖 (特にフルクトース) を脱水して 5 - HMF を与えることが可能となるが、5 - HMF の再水和も触媒してギ酸およびレブリン酸を与え、このことは、収率に対し非常に有害である。

- 5 - HMF はまた、非水性の極性プロトン性媒体中でも、メタノール、エタノール、または酢酸等の溶媒を用いおよび酸触媒の存在中で得ることができる。これらの条件下では 5 - HMF は、使用される反応媒体に依存して 5 - HMF のエーテルまたはエステル誘導体との混合物として得られる。これらの副生物の形成は、酸性媒体中における 5 - HMF の反応溶媒との反応に起因する。

40

- 特許文献 1 には、酸触媒の存在中で溶媒としてメタノールまたはエタノールを用いた糖の脱水による 5 - HMF の合成について記載されている。このケースにおいて、前記触媒の存在はまた 5 - HMF のアルコールとのエーテル化反応をも触媒して、5 - HMF および溶媒として使用されるアルコールに依存してそのメチルまたはエチルエーテル形態の混合物を与える。

- 5 - HMF は、極性非プロトン性媒体中においても酸触媒を用いてまたは用いずに製造されることもできる。ジメチルスルホキシド (DMSO) の使用についてより詳細に言及され得る。DMSO は、酸触媒を用いてまたは用いずに非常に良い収率でかつ上記に挙げた望ましくない反応を伴わずに 5 - HMF を製造することを可能にする。

50

【 0 0 0 3 】

さらに、合成媒体が何であっても（水、メタノール、DMSO等）、5-HMFの製造中にフミン類と呼ばれるポリマー性副生成物が形成される（非特許文献1）。

【 0 0 0 4 】

DMSO等の媒体中での5-HMFの合成は、5-HMFをその（エーテル形態ではなくむしろ）アルコール形態において、非常に良い収率で得ることを可能にするため、特に有利である。そうではあるものの、DMSO（またはいずれかの他の極性非プロトン性溶媒）の物理化学的性質は、当業者に既知の通常の方法による5-HMFからの分離を非常に困難にする。

【 0 0 0 5 】

5-HMFをDMSOから単離するための1つの知られている方法は、特許文献2に記載されるような液液抽出とその後の抽出物の結晶化である。出願人は既に、特許文献3の主題であった特許文献2に記載の方法の改善を提案している。この改善は、とりわけ水逆洗工程を加えて逆洗水を任意のろ過工程へとリサイクルすることによって、抽出工程を改善することに基づく。この改善は、5-HMFの純度を、その意図される生成物の収率の損失を伴わずに高めることを可能にし、および5-HMF結晶化工程をより好ましい条件下で行うことを可能にする。

【 0 0 0 6 】

それでも特許文献3によって提供された改善にもかかわらず、5-HMF結晶化は依然としてコストのかかる操作である。5-HMFの高い製造コストはその使用を制限し、コストが節約された方法の開発が必要とされる。

【 0 0 0 7 】

本出願人は、5-HMFを結晶化形態ではなく水溶液の形態で回収することを可能とする方法を発見し、種々の用途における5-HMFの利用のための、またはDMSO若しくは抽出溶媒のいずれにおいても行うことのできなかつたさらなる変換のための新しい可能性を広げた。さらに、本発明による方法は、このように5-HMFを水溶液中で回収することを可能にすると同時に、操作コストと吐水量、つまりは前記方法の環境への影響を限定する。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 2 0 0 7 / 1 0 4 5 1 4 号

【 特許文献 2 】 仏国特許発明第 2 6 6 9 6 3 5 号明細書

【 特許文献 3 】 仏国特許発明第 1 7 5 8 6 0 5 号明細書

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献 1 】 van Dam, H.E.; Kieboom, A.P.G.; van Bekkum, H. (1986), The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural, In: Starch - Starke, vol. 38, No. 3, pages 95-101

【 発明の概要 】

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

（ 発明の概要 ）

本発明の1つの主題は、5-HMFの水溶液を製造するための方法に関する。

【 0 0 1 1 】

より詳細には、本発明は、5-ヒドロキシメチルフルフラール（5-HMF）の水溶液を製造するための方法に関し、前記方法は、以下の工程を含む：

- 工程 a) : 5-HMF およびジメチルスルホキシド (DMSO) を含んでいる供給原料を、中間水性逆抽出物、有利には工程 c) から得られる中間水性逆抽出物の少なくとも一部分と接触状態に置く；少なくとも1つの水性混合物を得る、

10

20

30

40

50

- 工程 b) : 工程 a) の終結の際に得られた水性混合物の抽出溶媒の存在中での液 - 液抽出 ; 水性ラフィネートと、中間有機抽出物とを生じさせる、その後の、
- 工程 c) : 水性溶媒で逆洗浄する : 中間水性逆抽出物と、5 - H M F および有機溶媒を含む有機ラフィネートとを生じさせる、
- 工程 d) : 有機溶媒の少なくとも一部を除去することによって工程 c) から得られる有機ラフィネートを濃縮する ; 濃縮済み有機抽出物と、有機溶媒を含んでいる流れとを生じさせ、当該濃縮済み有機抽出物は、5 - H M F を、好ましくは40重量%以上の含有率で、および残留有機溶媒を、好ましくは60重量%以下の含有率で含んでいる、
- 水蒸気蒸留工程 e) : 工程 d) から得られた濃縮済み有機抽出物を水の存在中で蒸留することによって実行される ; 5 - H M F の水溶液と、有機溶媒を含んでいる流れとを生じさせる、
- 任意選択の工程 f) : 本方法内で生じた水 - D M S O 混合物を処理する ; 水性流出物の製造を可能にし、当該水性流出物は、逆洗工程 c) においておよび / または工程 e) において全体的に若しくは部分的に用いられてよい。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

(実施形態の説明)

この説明を通して、表現「...と...の間」は、言及されている限界値を包含するとして理解されるべきであることが特定される。

【0013】

20

本発明の目的のために、提示される種々の実施形態は、単独でまたは互いの組み合わせで用いられてよく、その組み合わせにいかなる制限もない。

【0014】

本発明の目的のために、所与の工程についてのパラメータの種々の範囲、例えば圧力範囲および温度範囲は、単独でまたは組み合わせで用いられることができる。例えば、本発明の目的のために、圧力値の好適な範囲は、温度値のより好適な範囲と組み合わせられることができる。

【0015】

本発明のより良好な理解のために、方法の種々の要素を表示するために図面に出現する参照符号が以下で言及されるが、このことが図1および2に例示される特定の実施形態への限定とはみなされない。

30

【0016】

(5 - H M F への糖脱水の任意選択の工程)

有利には、本発明による工程 a) に導入される、5 - H M F およびジメチルスルホキシド (D M S O) を含んでいる供給原料 (1) は、5 - H M F への糖脱水の工程の間に得られることができ、この工程は、非常に有利には、本発明による工程 a) の上流に配置され、1種または複数種の糖を含んでいる糖供給原料を D M S O および酸性脱水触媒と接触状態に置くことによって行われ、5 - H M F および D M S O を少なくとも含んでいる流出物を生じさせ、当該流出物は、有利には、混合工程 a) に導入される本発明による方法の供給原料 (1) に相当する。本発明による方法は、場合によっては、5 - H M F への糖脱水の工程をこのように含んでよく、この工程は、工程 a) の上流に配置される。

40

【0017】

用語「酸性脱水触媒」は、糖の5 - H M F への脱水を誘発することのできる、有機または無機の、均一または不均一のブレンステッド酸から選ばれる任意のブレンステッド酸触媒を意味する。

【0018】

好ましくは、酸性脱水触媒は、D M S O 中 p K a : 0 ~ 5 . 0、好ましくは0 . 5 ~ 4 . 0、より好ましくは1 . 0 ~ 3 . 0を有するブレンステッド酸である。前記 p K a 値は、F.G. Bordwellらによる論文(J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401)に定義される通りである。

50

【0019】

好ましくは、酸性脱水触媒は、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、 H_2SO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_2 、 H_3PO_4 、 HNO_2 、 HNO_3 、 H_2WO_4 、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{NH}_4)_6(\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2MoO_4 、 HReO_4 、 H_2CrO_4 、 H_2SnO_3 、 H_4SiO_4 、 H_3BO_3 、 HClO_4 、 HBF_4 、 HSbF_5 、 HPF_6 、 $\text{H}_2\text{FO}_3\text{P}$ 、 ClSO_3H 、 FSO_3H 、 $\text{HN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 HIO_3 、 BF_3 、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{OTf})_3$ 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 、 SnCl_2 、 CrCl_3 、 CeCl_3 、 ErCl_3 、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、乳酸、レブリン酸、メタンスルフィン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミン、安息香酸、パラ-トルエンスルホン酸、4-ピフェニルスルホン酸、リン酸ジフェニル、およびリン酸水素1, 1'-ピナフチル-2, 2'-ジイルから選ばれる。好ましくは、酸性脱水触媒は、 HCl 、 H_2SO_4 、 H_3PO_2 、 H_3PO_4 、 HNO_3 、 AlCl_3 、酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルフィン酸、メタンスルホン酸、およびトリフルオロメタンスルホン酸から選ばれる。

【0020】

用語「糖」は、6個の炭素原子を含有する糖(ヘキソース)を示すが、これは、オリゴ糖および単糖の形態での5個の炭素原子を含有する糖(ペントース)の供給原料における存在を除外しない。特に、用語「糖」は、単独のまたは混合物としてのブドウ糖またはフルクトース、スクロース、およびまた、セロビオース、マルトース、セルロース、またはさらにはイヌリン等のオリゴ糖を示す。

【0021】

用いられる糖供給原料は、固体形態の糖であってもまたは糖水溶液であってもよい。例として、スクロースは、一般に、固体の形態で製造されるが、単独のまたは混合物としてのブドウ糖またはフルクトースは、一般に、水溶液(シロップ)の形態で、例えば70重量%の糖で製造される。

【0022】

任意選択の脱水工程は、50~150、好ましくは60~140、好ましくは70~130、より好ましくは80~120の温度で実行される。好ましくは、任意選択の脱水工程は、1~0.001MPa、好ましくは0.1~0.01MPaの圧力で実行される。圧力および温度の条件に応じて、反応媒体は、混合物の泡立ち点よりも上または下にある。用語「泡立ち点」は、最初の気泡が液中に見られる圧力および温度の条件を示す。反応媒体が混合物の泡立ち点よりも上である場合、蒸気相が反応器から取り出されることができ、場合によっては精留され、および凝縮されて凝縮物を形成し、この濃縮物は、水-DMSO混合物を処理するための任意選択の工程f)へと送られることができる。

【0023】

好ましくは、酸性脱水触媒は、モルパーセント(モル%)として表される酸/糖で示される触媒の糖供給原料に相対するモル比: 0.01~10モル%、好ましくは0.05~8モル%、好ましくは0.1~6モル%、好ましくは0.2~5モル%、より好ましくは0.3~4モル%、大いに好ましくは0.5~3モル%で脱水工程に導入される。

【0024】

有利には、任意選択の脱水工程の終結の際に得られた流出物は、5-HMFおよびDMSOを含む。DMSOは、一般に、脱水工程から得られ、かつ本発明による方法の工程a)において処理される流出物の30重量%~95重量%、好ましくは40重量%~90重量%、好ましくは50重量%~90重量%、より好ましくは55重量%~85重量%を表す。

【0025】

5-HMFは、任意選択の脱水工程から得られかつ本発明による方法の工程a)において処理される流出物の1重量%超、好ましくは10重量%超、好ましくは15重量%超、かつ、好ましくは50重量%未満、好ましくは40重量%未満、より好ましくは30重量

%未満を表す。

【0026】

さらに、任意選択の脱水工程からの前記流出物は、工程a)において中間水性逆抽出物(9)と混合される前でも水を含含有してよい。前記水は、脱水工程に由来してよい：例えば、糖の5-HMFへの脱水反応中に水が形成される(生じる5-HMFのモルあたり3モルの水が生じる)。この水は、実用上の理由のために、糖シロップが、例えば、水中約70重量%で用いられるケースにおいて、糖と共に導入されたものである場合もある。有利には、任意選択の脱水工程の間に、水-DMSO混合物が蒸気相において回収されてよい。前記水-DMSO混合物は、有利には、任意選択の工程f)に送られる。こうして、任意選択の脱水工程から得られ、供給原料(1)として工程a)に導入される流出物は、一般には0.1重量%~30重量%、好ましくは0.1重量%~15重量%、より好ましくは0.1重量%~10重量%の割合で水を含含有してよい。

10

【0027】

任意選択の脱水工程から得られ、供給原料(1)として工程a)に導入される流出物は、不純物、特にフミン類を含含有する場合もある。用語「フミン類」は、5-HMFの合成中に形成されるすべての望ましくないポリマー性化合物を指す。特に、フミン類は、転化された糖供給原料の30重量%未満、好ましくは20重量%未満を表す。

【0028】

任意選択の脱水工程は、種々の実施形態により実行されてよい。それ故に、この工程は、有利には、バッチ式または連続式で実行されてよい。糖供給原料の添加は、バッチ方法の場合には漸進的(フェドバッチ)であってよく、または連続方法の場合には直列の異なるCSTR反応器(Continuously Stirred Tank Reactor連続攪拌槽型反応器)において段階分けされていてよい。本方法は、閉鎖型反応チャンバまたは半開放型反応器において実行されることができる。

20

【0029】

(混合工程a))

本発明による方法は、供給原料(1)、場合によっては脱水工程からの供給原料(1)を、中間水性逆抽出物(9)の少なくとも一部分と接触状態に置く(または混合する)、工程a)を含み、少なくとも1つの水性混合物(3)を得る。有利には、中間水性逆抽出物(9)は、本発明による方法の工程c)から得られる。

30

【0030】

好ましくは、5-HMFは、本発明による方法の工程a)に導入される供給原料(1)の1重量%超、好ましくは10重量%超、好ましくは15重量%超、かつ、好ましくは50重量%未満、好ましくは40重量%未満、より好ましくは30重量%未満を表す。

【0031】

好ましくは、DMSOは、工程a)に導入される供給原料(1)の30重量%~95重量%、好ましくは40重量%~90重量%、好ましくは50重量%~90重量%、より好ましくは55重量%~85重量%を表す。

【0032】

工程a)に導入される供給原料(1)は、水を、好ましくは0.1重量%~30重量%、好ましくは0.1重量%~15重量%、より好ましくは0.1重量%~10重量%の割合で含有してもよい。

40

【0033】

供給原料(1)は、場合によっては、フミン類を含含有する可能性もある。フミン類は、特に、供給原料(1)の30重量%未満、好ましくは20重量%未満を表す。

【0034】

中間水性逆抽出物(9)または中間水性逆抽出物(9)の部分は、有利には、工程c)から得られる。それは、水、DMSO、および場合による5-HMFを含む。有利には、前記中間水性逆抽出物(9)は、60重量%超の水、好ましくは70重量%超の水、および好ましくは80重量%超の水を含含有する。

50

【 0 0 3 5 】

有利には、工程 a) の終結の際に得られる水性混合物 (3) は、10 重量% ~ 90 重量% の水、好ましくは 20 重量% ~ 80 重量% の水、より好ましくは 40 重量% ~ 75 重量% の水を含有する。

【 0 0 3 6 】

好ましくは、工程 a) は、0 ~ 60 、好ましくは 10 ~ 30 の温度、一般には室温、すなわち、18 ~ 25 で実行される。

【 0 0 3 7 】

工程 a) は、場合によっては、水性流、例えば逆洗工程 c) において用いられる水性溶媒の部分を給送されてもよい。

【 0 0 3 8 】

工程 a) の間の含水率を高めることによって、例えば、中間水性逆抽出物 (9) の少なくとも一部分を導入することによって、供給原料 (1) 中に存在する場合があるフミン類のいくらかは、析出除去させることができる。前記供給原料 (1) の中間水性逆抽出物 (9) の少なくとも一部分との接触から得られる混合物は、こうして有利には、液 - 固分離工程に供され、懸濁固体粒子から分離された液体と、フミン類を含み、好ましくは方法から除外される固体残渣とを得るようにすることができる。こうした任意選択の液 - 固分離工程は、このように、析出したフミン類の除去を可能にする。得られた液体の少なくとも一部は、その後有利には、液 - 液抽出工程 b) に送られ、有利には、工程 b) に送られる液の前記一部 (または全部) は、水性混合物 (3) に相当する。混合物中の析出済みフミン類の量が少ない (例えば 1 重量% 以下の) 場合、液 - 固分離工程は、任意選択である。この任意選択の液 - 固分離工程は、好ましくは、0 ~ 60 、好ましくは 10 ~ 30 、好ましくは 15 ~ 25 の温度、および一般には室温 (すなわち、18 ~ 25) で行われる。任意選択の液 - 固分離工程は、単純な固 - 液分離であり、当業者に知られている任意の方法を介して、例えばフィルタープレス、ベルトフィルター、浄化器、デカンタ、または遠心分離機、例えばプレート型遠心分離機により実行されてよい。好ましくは、液 - 固分離工程は、ろ過であり、好ましくはフィルタープレスにより実行される。

【 0 0 3 9 】

(抽出工程 b))

本発明による方法は、抽出溶媒 (4) の存在中での、工程 a) の終結の際に得られた水性混合物 (3) の液 - 液抽出の工程 b) を含み、水性ラフィネート (5) と、中間有機抽出物 (6) とを生じさせるようにする。

【 0 0 4 0 】

工程 b) において実行される液 - 液抽出は、有利には、水性混合物を有機抽出溶媒で洗浄することに相当する。好ましくは、工程 b) において実行される液 - 液抽出は、工程 a) において得られた水性混合物 (3) の抽出溶媒による向流抽出である。この技術は、当業者には周知である。抽出は、例えば、ミキサ - デカンタアレイ、ランダム充填物または構造化充填物で満たされたカラム、プラグ流カラム、あるいはほかに攪拌型カラムにおいて実行されることができる。

【 0 0 4 1 】

液 - 液抽出工程 b) は、有利には、0 ~ 60 、好ましくは 5 ~ 50 、好ましくは 10 ~ 40 、より好ましくは 15 ~ 30 の温度で、および一般には室温 (すなわち、18 ~ 25) で実行される。

【 0 0 4 2 】

抽出溶媒の水性混合物 (3) に相対する重量割合 (重量 / 重量) は、好ましくは 0 . 2 ~ 5 、好ましくは 1 ~ 3 、より好ましくは 1 . 5 ~ 2 . 5 である。

【 0 0 4 3 】

工程 b) に導入される抽出溶媒は、水非混和性有機溶媒から選ばれ、逆洗工程 c) において 2 つの液相を形成するようにする。この特性は、方法に用いられる供給原料、逆抽出水および抽出溶媒の流量の相対的割合に大きく依存する。

10

20

30

40

50

【0044】

非限定的な態様において、抽出溶媒は、好ましくは、塩素化有機溶媒、エーテル類、エステル類、ケトン類、および芳香族化合物から選ばれる。好ましくは、抽出溶媒は、以下C1～C10と記される1～10個の炭素原子を含有する塩素化溶媒、2～10個の炭素原子を含有する(C2～C10)エーテル、4～10個の炭素原子を含有する(C4～C10)エステル、3～10個の炭素原子を含有する(C3～C10)ケトン、1～10個の炭素原子を含有する(C1～C10)アルデヒド、またはC4～C10芳香族化合物である。好ましくは、抽出溶媒は、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、チオフェン、アニソール、およびトルエンから選ばれる。大いに好ましくは、抽出溶媒は、メチルイソブチルケトンである。

10

【0045】

有利には、抽出溶媒は、以下のために選ばれる：

- 5-HMFとの非常に高い揮発性における相違を持たせて、工程d)におけるその除去を容易にしかつ5-HMFの分解を制限する、すなわち、工程d)において、5-HMFの分解を回避しかつ工程e)において除去すべき残留溶媒の量を最小限にする気化速度を持たせる一方で同時に、工程e)において濃縮された有機抽出物が水と接触状態に置かれた時に液相分離が起こらないことを確実にするように、かつ

- 工程e)において、水との不均一共沸混合物、好ましくは溶媒リッチな、すなわち、50重量%超の溶媒、好ましくは60重量%超の溶媒、より好ましくは70重量%超の溶媒を有するものを形成するように選ばれる。有利には、水/抽出溶媒混合物の前記共沸混合物の沸点は、水の沸点よりも顕著に低く、好ましくは水の沸点よりも最低5低く、好ましくは水の沸点よりも最低8低く、好ましくは水の沸点よりも最低10低い。

20

【0046】

有利には、その後の工程において生じる有機溶媒流は、抽出溶媒として抽出工程b)にリサイクルされてよい。これらの有機溶媒流は、方法の実施中に生じたかもしれない不純物を含有している可能性がある。有利には、その後の工程において生じる有機溶媒流は、例えば定期的に、蒸留されてよく、前記不純物の蓄積を回避するようにする。

【0047】

工程b)により、一方で、5-HMFが枯渇している水性流を、他方で、5-HMFに富んだ有機流を得ることがこのように可能となり、当該水性流は、水性ラフィネート(5)と呼ばれ、供給原料中に最初に含有されていたDMSOの大部分を含有しており、当該有機流は、中間有機抽出物(6)と呼ばれ、最初に供給原料(1)に含有されていた5-HMFの大部分と、抽出溶媒とを含有する。この中間有機抽出物(6)は、DMSOを含有してもよい。好ましくは、前記中間有機抽出物は、好ましくは、5-HMFおよびDMSOを、5-HMF/DMSO重量比50/50～95/05、好ましくは55/45～90/10、好ましくは60/40～85/15、より好ましくは65/35～80/20で含有する。

30

【0048】

有利には、中間有機抽出物(6)は、逆洗工程c)に直接的に送られる。

40

【0049】

(逆洗工程c))

本発明による方法は、有利には、中間有機抽出物(6)を、水性溶媒(7)により逆洗する工程c)を含み、中間水性逆抽出物(9)と、5-HMFおよび有機溶媒を含む有機ラフィネート(8)とを生じさせる。中間水性逆抽出物(9)は、有利には、部分的にまたは全体的に工程a)に送られる。有機溶媒は、特に、少なくとも部分的に、抽出溶媒から構成され、場合によっては、DMSOを、好ましくは少量で含んでよい。

【0050】

工程c)における水性溶媒の導入は、当業者の一般的知識に従って逆洗を実行するように実行される。水性溶媒の導入は、水性溶媒の量が、コストを削減するためにできるだけ

50

少ないが、しかし、有機ラフィネート(8)中の低いDMSOの重量含有率、DMSOの重量含有率：好ましくは5-HMFの重量に相対して20.0重量%以下、優先的には5-HMFの重量に相対して15.0重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して0.01重量%~15.0重量%、大いに好ましくは5-HMFの重量に相対して0.01重量%~10.0重量%を確実にするために十分であるように実行される。

【0051】

有利には、工程c)において導入される水性逆洗溶媒は、95重量%超の水、好ましくは98重量%超の水を含む(100%が最大である)。水性溶媒は、場合によっては、DMSOを含んでよい。逆洗効率は全て、水性逆洗溶媒中に存在するDMSOの量が低いほど、より高くなる。好ましくは、水性溶媒は、DMSO、好ましくは1.0重量%未満のDMSO、より好ましくは0.1重量%未満のDMSOを含んでよい。有利には、水性逆洗溶媒は、方法内で生じた水-DMSO混合物を処理する任意選択の工程f)に由来する。本発明の好適な実施形態において、工程b)において生じた水およびDMSOから構成される水性ラフィネート(5)は、有利には、特に蒸留を含む任意選択の工程f)において処理される。この任意選択の工程f)からこうして得られた水リッチ蒸留物は、有利には、工程c)において水性逆洗溶媒として用いられる；前記水リッチ蒸留物は、残留量のDMSO、好ましくは1重量%未満、好ましくは0.1重量%未満のDMSOを含有してもよい。蒸留物中の残留量のDMSOは、任意選択の工程f)の蒸留が、特に10段よりも多い蒸留段数および好適な再沸騰および環流速度により、より効率よく実行されるほど比例的に低くなる。

【0052】

逆洗工程c)は、有利には、水性溶媒(7)に対して向流での、工程b)において得られた有機流、特に、中間有機抽出物(6)の液-液抽出である。この技術は、当業者に周知である。抽出は、例えば、ミキサ-デカンタアレイ、ランダム充填物または構造化充填物で満たされたカラム、プラグ流カラム、あるいはほかに攪拌カラムにおいて実行されることができ。

【0053】

工程c)は、好ましくは、0~60、好ましくは5~50、好ましくは10~40、より好ましくは15~30の温度で、および一般には室温(すなわち、18~25)で実行される。

【0054】

水性溶媒の中間有機抽出物(6)に相対する重量比(重量/重量)は、好ましくは0.04~5、好ましくは0.07~3、より好ましくは0.1~1である。

【0055】

工程c)は、水性流と、有機ラフィネート(8)とを生じさせ、当該水性流は、有利には、DMSOに富んでおり、中間水性逆抽出物(9)と呼ばれ、好ましくは、最低60重量%の水、好ましくは最低80重量%の水を含有し、当該有機ラフィネート(8)は、有利にはDMSOが枯渇している。前記中間水性逆抽出物(9)は、有利には、部分的にまたは好ましくは全体的に工程a)に送られる。得られた有機ラフィネート(8)のDMSO重量含有率は、好ましくは5-HMFの重量に相対して20.0重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して15.0重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して5.0重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して4.0重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して3.0重量%以下である。

【0056】

本発明によると、工程c)において生じた有機ラフィネート(8)は、濃縮工程d)に送られる。

【0057】

(濃縮工程d))

本発明による方法は、工程c)から得られた有機ラフィネート(8)を、有機溶媒の一部の除去によって濃縮する工程d)を含み、5-HMFおよび残留有機溶媒を含んでいる

濃縮済み有機抽出物（１０）と、有機溶媒を含み、好ましくはそれからなる流れ（１１）とを生じさせ、前記有機溶媒は、有利には、全体的にまたは部分的に抽出溶媒および任意選択にＤＭＳＯから構成される。

【００５８】

好ましくは、有機溶媒を含んでいる流れ（１１）は、全体的にまたは部分的に抽出工程ｂ）にリサイクルされる。

【００５９】

好ましくは、工程ｄ）において、有機溶媒の一部の除去は、気化によって、例えば大気圧において若しくは減圧下での蒸留塔において、エバポレータにおいて、または当業者には知られている任意の方法を介して実行される。

10

【００６０】

この好適な実施形態によると、有機溶媒の気化は、有利には、大気圧でまたは減圧下に、好ましくは $0.1 \sim 0.01$ MPaの圧力で、優先的には減圧下 $0.09 \sim 0.01$ MPaの圧力で実行され、液の温度を制限し、ひいては5-HMFの分解を制限するようにする。好ましくは、液の温度は、 130 未満に保持され、好ましくは 100 未満に保持され、より好ましくは 70 未満に保持される。これらの温度を達成するために適用されるべき減圧レベルは、当然、有機溶媒、より特定のには用いられる抽出溶媒および有機溶媒気化率に依存する。

【００６１】

好適な実施形態において、溶媒の気化は、多重効用蒸発法若しくは機械的蒸気再圧縮法によって、または当業者に知られている任意の他の方法によって実行され、溶媒蒸発法に関連する操作コストを削減する一方で意図される生成物、すなわち、5-HMFの分解のリスクを制限するようにする。例えば、三重効用蒸発法のケースにおいて、液温度は、第1効用において 130 未満、第2効用において 100 未満、および第3効用において 70 未満に保持される。それ故に、液相の温度は、5-HMFが有機溶媒中に濃縮されるにつれて漸進的に低くなり、分解のあらゆるリスクを制限する。

20

【００６２】

工程ｄ）は、気化質量比率（または蒸発率）：最低 50% 、好ましくは最低 60% 、好ましくは最低 70% 、好ましくは最低 75% 、好ましくは最低 80% 、好ましくは最低 85% 、好ましくは最低 90% 、かつ、より好ましくは最大 99% で実行される。気化質量比率は、工程ｃ）からの有機ラフィネート（８）の質量に相対する気化される有機溶媒の質量（より特定のには、有機ラフィネート（８）の質量の量に相対する流れ（１１）の質量の量）に相当する。有利には、気化率は、抽出溶媒に応じて5-HMFを分解しないように、しかしまた工程ｅ）において除去されるべき残留溶媒の量を最小限にする一方で同時に、工程ｅ）において濃縮済み有機抽出物（１０）が水と接触状態に置かれる時に液相分離が起こらないことを確実にする（すなわち、液相が単相のままであることを確実にする）ように規定される。

30

【００６３】

本発明により、特に、工程ｄ）および先行する工程ａ）、ｂ）およびｃ）の操作条件の全ての組み合わせによって、工程ｄ）の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物（１０）の5-HMF含有率は、非常に有利には、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して最低 40 重量%、好ましくは最低 50 重量%、好ましくは最低 60 重量%、かつ好ましくは濃縮済み有機抽出物の重量に相対して 95 重量%以下、好ましくは 90 重量%以下、好ましくは 85 重量%以下である。換言すれば、濃縮済み有機抽出物（１０）の残留有機溶媒含有率は、好ましくは、濃縮済み有機抽出物の重量に相対して最低 5 重量%、好ましくは最低 10 重量%、かつ、好ましくは濃縮済み有機抽出物（１０）の重量に相対して 60 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下、より好ましくは 40 重量%以下である。

40

【００６４】

有利には、工程ｄ）の間に気化された有機溶媒は、流れ（１１）を形成し、当該流れ（１１）は、有機溶媒を含み、好ましくはそれからなり、好ましくは、抽出工程ｂ）にリサ

50

イクルされる。

【0065】

有利には、濃縮済み有機抽出物(10)は、水蒸気蒸留工程e)に送られる。

【0066】

(水蒸気蒸留工程e))

本発明による方法は、工程d)からの濃縮済み有機抽出物(10)を水の存在中で蒸留することによって実行される水蒸気蒸留工程e)を含み、5-HMFの水溶液(12)と、有機溶媒を含み、好ましくはそれからなる流れ(13)とを生じさせる。

【0067】

水蒸気蒸留工程e)は、有利には、工程d)の間に除去されなかった残留有機溶媒が少なくとも部分的に除去されることを可能にする。工程e)の間に除去される残留有機溶媒、すなわち、流れ(13)は、有利には、単独でまたは工程d)からの有機溶媒を含んでいる流れ(11)との混合物として抽出工程b)にリサイクルされてよい。

10

【0068】

有利には、水性流(14)は、水蒸気蒸留工程e)に給送する。工程e)において導入される水性流(14)は、好ましくは95重量%超の水、より好ましくは98重量%超の水を含有する。

【0069】

本発明の特定の実施形態において、水性流(14)は、純水であり、場合によっては、本方法に対して外部であり、これは、工程e)において生じた5-HMF水溶液(12)中の残留DMSO含有率を一層さらに最小化させる。

20

【0070】

本発明の別の特定の実施形態において、本方法内で単離された水は、工程e)に給送するために用いられ、本方法の操作コストおよびその環境への影響を限定することを可能にする。典型的には、本方法が供給原料(1)の調製を包含し、脱水工程用の糖供給原料が水中70重量%の糖シロップであるならば、脱水工程の終結の際に、生じた5-HMFの重量(トン)当たり約1トンの水(供給原料水および脱水反応中に生じた水)が回収される。この水は、環境に放出される前に処理される必要がある。本発明による方法は、有利には、脱水工程からの前記水を用いて、工程e)の終結の際に、好ましくは30重量%以上に、優先的には40重量%以上に濃縮された5-HMFの水溶液を生じさせることができ、ひいては方法の再処理コストおよびその環境への影響を低減させることができる。

30

【0071】

有利には、工程e)に導入される水性流(14)は、任意選択の工程f)において生じた蒸留物の少なくとも一部分、場合によっては全部に相当してよい。前記蒸留物は、場合によっては、残留量のDMSOを含有してよい。

【0072】

有利には、工程e)の間に、本方法において用いられる抽出溶媒は、水との不均質共沸混合物を形成し、前記共沸混合物は、好ましくは、抽出溶媒に富み、好ましくは50重量%超の抽出溶媒、好ましくは60重量%超の抽出溶媒、好ましくは70重量%超の抽出溶媒を含む。有利には、前記水/抽出溶媒共沸混合物の沸点は、水の沸点よりも顕著に低く、好ましくは水の沸点よりも最低5℃低く、好ましくは水の沸点よりも最低8℃低く、好ましくは水の沸点よりも最低10℃低い。

40

【0073】

それ故に、濃縮済み有機抽出物(10)を水性流(14)と接触状態に置いた後に、濃縮済み有機抽出物(10)中に含有される残留有機溶媒は、5-HMFの分解を伴わずに容易に除去されてよい。

【0074】

水蒸気蒸留工程e)は、大気圧でまたは減圧下に、特に、0.1MPa~0.001MPaの圧力で、好ましくは減圧下0.08~0.005MPaの圧力で実行されてよい。有利には、水蒸気蒸留工程は、減圧下に、特に、0.1MPa~0.001MPa、好ま

50

しくは0.08MPa~0.005MPaの圧力で実行され、5-HMFの分解を伴わずに残留有機溶媒の除去を容易にするようにする。

【0075】

有利には、水蒸気蒸留工程e)は、蒸留塔において、好ましくは140未満、好ましくは130未満、好ましくは120未満、好ましくは110未満、好ましくは100未満の塔底温度で実行され、5-HMFの分解を伴わずに残留有機溶媒の除去を容易にするようにする。

【0076】

1つの特定の実施形態において、濃縮済み有機抽出物(10)および水性流(14)は、蒸留塔への導入の前に混合され、混合物は、蒸留塔の中間点に導入される。

10

【0077】

別の特定の実施形態において、濃縮済み有機抽出物(10)は、蒸留塔の上部に、好ましくは蒸留塔の上半分に導入される一方、水性溶媒は、蒸留塔の下部に、好ましくは蒸留塔の下半分に導入される。その後、蒸留塔内で濃縮済み有機抽出物と水性流との混合が行われる。

【0078】

水と抽出溶媒との間の不均質共沸混合物の形成を前提とすると、蒸留塔の塔頂蒸気の凝縮により、2つの液相：有利には環流物として塔に戻されてよい水リッチ相および有利には抽出工程b)にリサイクルされてよい有機溶媒リッチ相が発生する。

【0079】

本発明によると、工程e)の終結の際に得られた5-HMF水溶液(12)の5-HMFの量は、最低30重量%、好ましくは最低40重量%、かつ、好ましくは90重量%未満、好ましくは85重量%未満、好ましくは80重量%未満であり、この割合(%)は、工程e)の終結の際に得られた5-HMF水溶液の重量に相対する5-HMFの重量によって与えられる。

20

【0080】

本発明による方法により、このように、5-HMFの水溶液の製造が可能になり、この溶液のDMSO重量含有率は、非常に有利には5-HMFの重量に相対して10重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して5重量%以下、好ましくは5-HMFの重量に相対して3重量%以下である。

30

【0081】

(水-DMSO混合物を処理する任意選択の工程f))

本発明による方法は、本発明による方法の工程によって生じた水-DMSO混合物を処理する任意選択の工程f)を含んでよく、水性流出物(蒸留物としても知られる)を生じさせ、このものは、この水性流出物は全体的に若しくは部分的に、逆洗工程c)においておよび/または工程e)において用いられてよい。この工程は、DMSOリッチな流れ(16)と、不純物流(17)とを生じさせてもよい。

【0082】

任意選択の工程f)の終結の際に生じた水性流出物中のDMSOの残留量は、すべて、より低い。蒸留が当業者の知識に従って効率的な態様で行われているからである。

40

【0083】

本方法を介して生じた水-DMSO混合物は、特に、工程b)において生じた水性ラフィネート(5)を示し、場合によっては、本方法が糖の5-HMFへの脱水の任意選択の工程を組み込む場合には、そのような工程の結果として得られた水-DMSO混合物を示す。

【0084】

好ましくは、水-DMSO混合物を処理する任意選択の工程f)は、水-DMSO混合物を蒸発させて、任意の不純物(流れ(17))、特に、重質不純物、例えば、フミン類を除去するためのセクションと、その後の蒸留セクションを含む。

【0085】

50

蒸発セクションは、好ましくは80～120、優先的には100～110の温度、および好ましくは0.002～0.020MPa、優先的には0.005MPa～0.010MPaの圧力で操作される。好ましくは、蒸発セクションは、薄膜エバポレータ（Thin Film Evaporator：TFE）を用いる。

【0086】

蒸留セクションは、有利には、蒸留塔またはいくつかの分離機器を用いる。好ましくは、任意選択の工程f)の蒸留セクションは、有利には、蒸留塔において操作され、その際の塔頂温度は、好ましくは25～60、優先的には45～55、例えば約50であり、その際の塔底温度は、好ましくは80～120、優先的には105～115、例えば約110であり、その際の圧力は、好ましくは0.001～0.05MPa、優先的には0.005～0.02MPa、より好ましくは0.008～0.012MPaであり、これに伴う環流比は、好ましくは0.01～0.50、より好ましくは0.05～0.10である。

10

【0087】

それ故に、工程b)において生じかつ水およびDMSOを含んでいる水性ラフィネート(5)と、場合による、任意選択の脱水工程において回収された水-DMSO混合物とは蒸発させられ、次いで、気相は、回収され、蒸留され、好ましくは減圧下に蒸留され、一方でのDMSOリッチな残渣(16)と、他方での水リッチな蒸留物(15)(水性流出物に相当する)とを生じさせる。用語「リッチ」は、ここでは、95重量%超、好ましくは98重量%超を意味する。水リッチ蒸留物、または水性流出物の一部または全部は、有利には、水性溶媒として工程c)にリサイクルされて逆洗工程を実行し、および/または水性流として水蒸気蒸留工程e)にリサイクルされてよい。前記水リッチ蒸留物は、全体的にまたは部分的に工程a)に導入される水としてリサイクルされてもよい。

20

【0088】

DMSOリッチ残渣は、有利には、直接的にまたは蒸留の後にかのどちらかで任意選択の脱水工程に導入されてよく、蓄積する可能性がある任意の重質生成物が除去されることを可能にする。

【0089】

以下に記載・添付される実施例および図面は、本発明を例示するが、本発明の範囲を限定するものではない。

30

【0090】

(図面のリスト)

図1は、本発明による方法の特定の実施形態を図示する。5-HMF、DMSOおよびフミン類を含有している供給原料(1)は、工程a)に送られ、工程c)からの中間水性逆抽出物(9)と接触状態に置かれ、その後、析出したフミン類(2)は、液-固のろ過によって混合物から除去される。工程a)の終結の際に得られた水性混合物(3)は、抽出工程b)に送られ、工程d)およびe)からリサイクルされた抽出溶媒(4)と接触状態に置かれ、抽出溶媒を用いて水性混合物から5-HMFを抽出し、水性ラフィネート(5)と、中間有機抽出物(6)とを得る。中間有機抽出物(6)は、逆洗工程c)において水性溶媒(7)と接触状態に置かれる。得られた有機ラフィネート(8)は、工程d)において、流れ(11)を除去することにより濃縮され、流れ(11)は、工程b)にリサイクルされる。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物(10)は、水蒸気蒸留工程e)において処理され、残留有機溶媒(13)を除去し、残留有機溶媒(13)は、工程b)へとリサイクルされ、5-HMFの水溶液(12)を得る。

40

【0091】

図2は、本発明による方法の別の特定の実施形態を図示し、方法内で生じた水-DMSO混合物、および特に水性ラフィネート(5)を処理する工程f)を含むことにおいて図1の実施形態とは異なり、水性流出物(15)、DMSOリッチ残渣(16)および不純物流(17)を生じさせ、水性流出物(15)の一部は、水性溶媒(7)として工程c)にリサイクルされ、水性流出物(15)の一部は、水性流(14)として水蒸気蒸留工程

50

e) にリサイクルされる。

【0092】

(実施例)

(実施例1: 本発明に合致する有機抽出物(8)の調製)

本発明による方法の利点のいくつかを実証するために、図1による方法を実施した結果をここに提示する。

【0093】

酸触媒(メタンスルホン酸)をDMSOと混合し、糖供給原料とのモル比(触媒/糖供給原料)が1モル%となるようにし、それらを120の温度とする。フルクトースを、70重量%の糖の水溶液(シロップ)の形態で、DMSO/フルクトースの質量比2.3で導入する。圧力を0.035MPaに維持する。これらの圧力および温度の条件下に、反応媒体は、混合物の泡立ち点よりも上であり、そのため、蒸気相を反応器から取り出すことができ、凝縮し、凝縮物を形成する。供給原料の漸進的な2時間の期間をかけた添加によって糖脱水工程をバッチ式で実行する。添加終了後さらに2時間にわたって、反応媒体を上を指し示された温度および圧力に維持する。

10

【0094】

脱水工程から得られた液状流出物は、74重量%のDMSO、21重量%の5-HMFおよび3重量%の水を含有し、関与したフルクトースに相対する5-HMFのモル収率81%を与える。反応媒体中に可溶性ポリマー性化合物(フミン類と呼ばれる)を、5重量%の量で形成した。この脱水工程の間に、水-DMSO混合物を蒸気相中に回収する。前記水-DMSO混合物の組成は、DMSO32重量%および水68重量%である。この水-DMSO混合物を減圧下に蒸留して、痕跡量のみDMSOを含有している水を生じさせる。

20

【0095】

供給原料(1)に相当する脱水工程からの液状流出物を、室温において水含有流と接触状態に置く工程a)に関与させ、1に等しいDMSO/水の質量比率を含有する混合物を得る。

【0096】

工程a)からの混合物を、細孔サイズが10 μ mであるポリプロピレンガーゼフィルタを備えたプフナーフィルタ上で液-固分離工程に供する。この液-固分離工程を室温で実行する。液-固分離工程の間に、ろ過された混合物の重量(kg)当たり7.5gの「フミン類」固体残渣を、水性混合物(3)に相当する均質な液相と共に回収する。水性混合物(3)は、43重量%のDMSO、12重量%の5-HMFおよび43重量%の水から構成され、および不純物(約2重量%のフミン類)を含む。

30

【0097】

工程a)から得られた水性混合物(3)を、攪拌ガラスカラム(KeuhniまたはE-CRタイプ)における向流液-液抽出工程b)に供する。当該攪拌ガラスカラムは、高さ225mmおよび内径32mmの8個のセクションを含み、下方デカンタおよび上方デカンタも含有している。有効高さは、約1.8mであり、および合計のカラム高さは、2.60mである。合計容積は、約3リットルである。有機抽出溶媒は、メチルイソブチルケトン(methyl isobutyl ketone: MIBK)である。前記水性混合物(3)をデバイスの上部に導入し、上方に向かう有機相中に分散させる。カラム入り口流量を、DMSO-水相について2.2kg/hおよび有機抽出溶媒について4.1kg/hに設定する。MIBK溶媒の割合(重量/重量)は、工程a)から得られた水性混合物(3)に相対して1.9である。この工程b)において、温度は、20であり、攪拌速度は、300rpmである。

40

【0098】

工程b)の終結の際に、5-HMF枯濁水性ラフィネート(5)と、フラン化合物に富んだ中間有機抽出物(6)とを回収する。この5-HMF枯濁水性ラフィネート(5)は、約48重量%の水、48.5重量%のDMSO、0.4重量%の5-HMF、1.8重

50

量%のMIBK、およびフミン不純物を含有し、中間有機抽出物(6)は、2.8重量%のDMSO、5.9重量%の5-HMF(5-HMF/DMSO重量比:約68/32)、および91.3重量%のMIBKを含有する。抽出収率は、5-HMFについて97%、およびDMSOについて13%である。

【0099】

液-液抽出工程b)から得られた中間有機抽出物(6)を、同じ抽出デバイス(Kuehniタイプの攪拌カラムまたはECR)における逆洗工程c)に供する。前記有機抽出物を21.5で純水相中に分散させる。カラム入り口流量を、有機抽出物について5kg/hおよび水相について1.5kg/hに設定する。水性逆洗溶媒として導入された水の中間有機抽出物に相対する割合(重量/重量)は、0.3である。

10

【0100】

逆洗工程c)の終結の際に、DMSO富化中間水性逆抽出物(9)と、有機ラフィネート(8)とを回収する。このDMSO富化中間水性逆抽出物(9)は、86重量%の水、7重量%のDMSO、5重量%の5-HMFおよび2重量%のMIBKを含有し、有機ラフィネート(8)は、4.3重量%の5-HMF、0.092重量%のDMSO(すなわち、5-HMFの重量に相対して2.1重量%のDMSO)および88重量%のMIBKを含有し、逆洗収率:5-HMFについて27重量%およびDMSOについて95重量%を与える。

【0101】

(実施例2:本発明による工程d)およびe)の実施)

20

実施例1により生じた有機ラフィネート(8)を、濃縮工程d)に送る。溶媒を減圧下に留去する。液の温度を60に設定し、減圧の圧力を0.02MPaに設定する。

【0102】

工程d)を、気化質量比95%で実行する。気化質量比は、工程c)からの有機ラフィネートの関与する質量に相対する気化された有機溶媒の質量に相当する。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物の質量含有率は、5-HMF84重量%、DMSO2重量%およびMIBK9重量%である。濃縮済み有機抽出物の残留溶媒含有率11重量%(MIBK9%+DMSO2%の合計)が期待値(最低5重量%かつ60重量%以下)に従うのと同様に、濃縮済み有機抽出物の5-HMF含有率(84重量%)は、期待値(最低40重量%かつ95重量%以下)に従う。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物は、フミン不純物も含む(5重量%)。回収された蒸留物は、本質的にMIBKおよび水含有し、MIBKとの共沸混合物の形態で除去され、この共沸混合物は、凝縮の際に2つの非混和相に分離する。

30

【0103】

工程d)から得られた濃縮済み有機抽出物を、水/濃縮済み抽出物の質量割合0.95で純水と接触状態に置き、次いで、蒸留によって実行される水蒸気蒸留工程e)に送る。水蒸気蒸留工程e)を、35の塔底温度および0.01MPaの減圧下に実行し、5-HMFの分解を伴わずに水/MIBK共沸混合物の形態での残留MIBK有機溶媒の除去を容易にする。工程e)の終結の際に得られた5-HMF水溶液の組成は、5-HMF45重量%、水53.3重量%、DMSO1重量%(すなわち、5-HMFの重量に相対してDMSO2.2重量%)およびMIBK0.7重量%である。

40

【0104】

(実施例3:本発明による工程d)およびe)の実施)

実施例1により生じた有機ラフィネート(8)を、濃縮工程d)に送る。溶媒を減圧下に留去する。液の温度を60に設定し、減圧の圧力を0.02MPaに設定する。

【0105】

工程d)を、気化質量比93%で実行する。気化質量比は、工程c)からの有機ラフィネートの関与質量に相対する気化された有機溶媒の質量に相当する。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物の質量含有率は、5-HMF59重量%、DMSO1重量%およびMIBK34重量%である。残留溶媒含有率35重量%(34%MIBK+1%

50

DMSOの合計)が期待値(最低5重量%かつ60重量%以下)に従うのと同様に、濃縮済み有機抽出物の5-HMFの含有率(59重量%)は期待値(最低40重量%かつ95重量%以下)に従う。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物は、フミン不純物も含む(約6重量%)。回収された蒸留物は、本質的にMIBKおよび水を含み、MIBKとの共沸混合物の形態で除去され、この共沸混合物は、凝縮時に2つの非混和相に分離する。

【0106】

工程d)から得られた濃縮済み有機抽出物を、水/濃縮抽出物の質量割合0.83で純水と接触状態に置き、蒸留によって実行される水蒸気蒸留工程e)に進む。水蒸気蒸留工程e)を、49の塔底温度で、0.008MPaの減圧下に行われ、5-HMFの分解を伴わずに水/MIBK共沸混合物の形での残留MIBK有機溶媒の除去を容易にするようにする。工程e)の終結の際に得られた5-HMF水溶液の組成は、5-HMF42重量%、水56.5重量%、DMSO0.9重量%(すなわち、5-HMFの重量に相対してDMSO2.1重量%)、およびMIBK0.6重量%である。

10

【0107】

(実施例4:工程d)およびe)の実施)

実施例1より生じた有機ラフィネート(8)を濃縮工程d)に送る。溶媒を減圧下に留去する。液の温度を60に設定し、減圧の圧力を0.02MPaに設定する。

【0108】

工程d)を、工程c)からの有機ラフィネートの関与質量に相対する気化された有機溶媒の質量に相当する気化質量比率70%で行われる。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物の質量含有率は、5-HMF15重量%、DMSO0.5重量%およびMIBK79重量%である。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物は、フミン不純物(5.5重量%)も含む。工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物は、依然として、79.5重量%の残留溶媒(MIBK79%+DMSO0.5%)を含む。回収された蒸留物は、本質的にMIBKと、MIBKおよび水を含み、共沸混合物の形態で除去し、これは、濃縮の際に2つの非混和相に分離する。

20

【0109】

濃縮済み有機抽出物の5-HMF含有率15重量%は、期待される値(最低40重量%かつ95重量%以下)よりも低い。濃縮済み有機抽出物の残留溶媒含有率は、79.5重量%(MIBK79%+DMSO0.5%の合計)であり、それ故に、期待される値(最低5重量%かつ60重量%以下)よりもかなり上である。

30

【0110】

工程d)から得られた濃縮済み有機抽出物を、水/濃縮済み抽出物の質量割合0.45で純水と接触状態に置き、蒸留によって実行される水蒸気蒸留工程e)に進む。水蒸気蒸留工程e)を、49の塔底温度で、0.008MPaの減圧下に行われ、5-HMFの分解を伴わずに水/MIBK共沸混合物の形での残留MIBK有機溶媒の除去を容易にするようにする。

【0111】

しかしながら、濃縮工程d)の終結の際に得られた濃縮済み有機抽出物と接触状態に置くことは、依然として、79.5重量%の有機溶媒(標的とされる60重量%限界値よりもかなり上の値)を含み、液相の相分離を誘導して互いに非混和性の水相および有機相を生じさせ、水蒸気蒸留工程e)を実行することができない。

40

【図面の簡単な説明】

【0112】

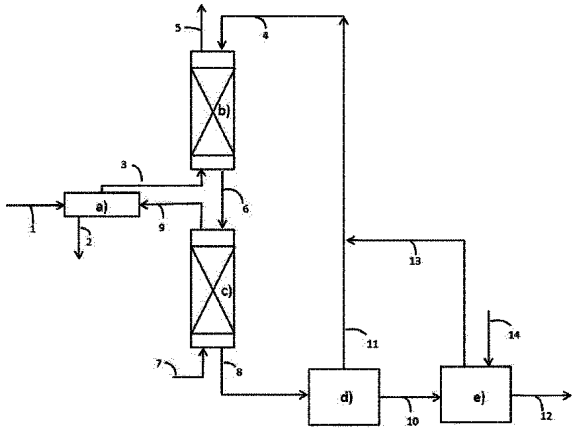
【図1】本発明による方法の特定の実施形態を図示する。

【図2】本発明による方法の別の特定の実施形態を図示する。

【 図面 】

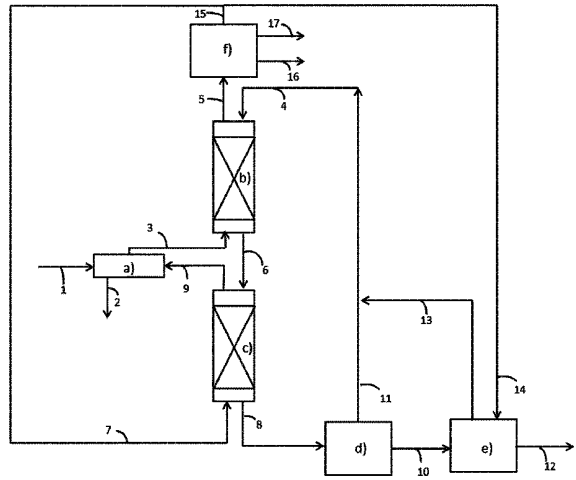
【 図 1 】

Figure 1



【 図 2 】

Figure 2



10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2022/084586
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07D 307/46</i> (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, 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	WO 2019052937 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 21 March 2019 (2019-03-21) cited in the application pages 1-5; claims 1, 3, 8; examples	1-12
A	FR 2669635 A1 (FURCHIM [FR]) 29 May 1992 (1992-05-29) cited in the application pages 1-4; claims 1, 2, 7, 15; examples	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 January 2023		Date of mailing of the international search report 06 February 2023
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Ladenburger, Claude Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/084586

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019052937	A1	21 March 2019	CN	111526931	A	11 August 2020
				EP	3684487	A1	29 July 2020
				FR	3071172	A1	22 March 2019
				PL	3684487	T3	31 January 2022
				US	2020262803	A1	20 August 2020
				WO	2019052937	A1	21 March 2019
FR	2669635	A1	29 May 1992	NONE			

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/084586

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D307/46 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2019/052937 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 21 mars 2019 (2019-03-21) cité dans la demande pages 1-5; revendications 1, 3, 8; exemples -----	1-12
A	FR 2 669 635 A1 (FURCHIM [FR]) 29 mai 1992 (1992-05-29) cité dans la demande pages 1-4; revendications 1, 2, 7, 15; exemples -----	1-12
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention	
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date	"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément	
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)	"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier	
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	"&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
26 janvier 2023	06/02/2023	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Ladenburger, Claude	

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

10

20

30

40

50

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale n°

PCT/EP2022/084586

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
WO 2019052937	A1	21-03-2019	CN 111526931 A	11-08-2020
			EP 3684487 A1	29-07-2020
			FR 3071172 A1	22-03-2019
			PL 3684487 T3	31-01-2022
			US 2020262803 A1	20-08-2020
			WO 2019052937 A1	21-03-2019

FR 2669635	A1	29-05-1992	AUCUN	

10

20

30

40

50

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,I
T,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,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,ST,SV,
SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ワ プレオ 1 エ 4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者

フェルナンデス エスパダ パストール マリア

フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マルメゾン セデックス アヴニユ ドゥ ボワ プレオ 1 エ
4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者

ラルミエ キム

フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マルメゾン セデックス アヴニユ ドゥ ボワ プレオ 1 エ
4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者

ロルセ エレーヌ

フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マルメゾン セデックス アヴニユ ドゥ ボワ プレオ 1 エ
4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

(72)発明者

ダン ティ ビック ゴック

フランス国 9 2 8 5 2 リュエイユ - マルメゾン セデックス アヴニユ ドゥ ボワ プレオ 1 エ
4 イエフベ エネルジ ヌヴェル 内

F ターム (参考)

4D056 AB19 AC03 AC04 AC07 AC08 AC13 BA03 BA04 CA13 CA17
CA18 CA33 CA39 DA01 DA02 DA05