



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0815438-4

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0815438-4

(22) Data do Depósito: 05/09/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 12/03/2009

(51) Classificação Internacional: C07D 307/46; C10L 1/02.

(52) Classificação CPC: C07D 307/46; C10L 1/02.

(30) Prioridade Unionista: EP 07075776.0 de 07/09/2007.

(54) Título: ÉTERES DE HIDROXIMETILFURFURAL DE AÇÚCARES OU HMF E ÁLCOOIS MISTOS

(73) Titular: FURANIX TECHNOLOGIES B.V. Endereço: ZEKERINGSTRAAT, 29 - 1014 BV AMSTERDAM, HOLANDA (NL)

(72) Inventor: GERARDUS JOHANNES MARIA GRUTER.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:

Alexandre Gomes Ciano

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ÉTERES DE
HIDROXIMETILFURFURAL DE AÇÚCARES OU HMF E ÁLCOOIS MISTOS"

[001] A presente invenção refere-se a um método para fabricação de uma mistura de éteres de 5-hidroximetilfurfural (5-(hidroximetil)-2-furaldeído, ou HMF) a partir de biomassa.

Descrição do estado da técnica

[002] Combustível, aditivos de combustível e diversos produtos químicos usados na indústria petroquímica são derivados de óleo, gás e carvão, todos sendo fontes finitas. A biomassa, por outro lado, é considerada uma fonte renovável.

[003] Biomassa é material biológico (incluindo refugos biodegradáveis) que pode ser usado para a produção de combustíveis ou para produção industrial, por exemplo, de fibras, produtos químicos ou calor. Exclui-se material orgânico transformado por processos geológicos em substâncias como carvão e petróleo.

[004] A produção de produtos derivados de biomassa para aplicações não alimentícias é uma indústria em ascensão. Combustíveis de base biológica são um exemplo de uma aplicação com forte interesse crescente.

[005] Biomassa contém açúcares (hexoses e pentoses) que podem ser convertidos em produtos com valor agregado. As atividades atuais de biocombustíveis de açúcares são direcionadas principalmente para a fermentação de sacarose ou glicose em etanol ou via ruptura completa via Syngas para combustíveis sintéticos líquidos. EP 0641 854 descreve o uso de composições de combustíveis consistindo de hidrocarbonos e/ou derivados de óleos vegetais contendo pelo menos um éter de glicerol para reduzir emissões de materiais em partículas.

[006] Mais recentemente, a reação ácida catalisada da frutose foi revisitada, criando HMF como um intermediário de grande interesse. A maioria dos processos investigados tem a desvantagem de que o HMF não é muito estável nas condições de reação exigidas para sua formação. A remoção rápida da faz água contendo o material inicial do açúcar e o catalisador ácido foi vista como uma solução para este problema.

Os pesquisadores da Universidade de Wisconsin-Madison desenvolveram um processo para fazer HMF a partir da frutose. O HMF pode ser convertido em monômeros para plásticos, petróleo ou extensores de combustível ou até mesmo no próprio combustível. O processo do prof. James Dumesic e colaboradores primeiro desidrata a frutose em fase aquosa com o uso de um catalisador ácido (ácido clorídrico ou resina ácida de troca de íons). Sal é acrescentado para salgar o HMF na fase de extração. A fase de extração usa um solvente orgânico inerte que favorece a extração do HMF da fase aquosa. O processo de duas fases opera em altas concentrações de frutose (10 a 50 percentual de peso), atinge altos rendimentos (seletividade HMF de 80% em conversão de frutose a 90%), e libera HMF em solvente favorável à separação (DUMESIC, James A. et al, "Modificadores de fase promovem produção eficiente de hidroximetilfurfural a partir da frutose". Science, 30 de junho de 2006, vol.. 312, No 5782, páginas 1933-1937). Embora os rendimentos de HVIF deste processo sejam interessantes, o processo de multissolvente apresenta desvantagens de custo devido ao modelo de fábrica relativamente complexo e devido aos rendimentos inferiores ao ideal quando são usados como materiais iniciais hexoses mais baratas e menos reativas do que a frutose, como glicose ou sacarose. HMF é um sólido em temperatura ambiente que deve ser convertido a produtos úteis em etapas posteriores. Dumesic relatou uma etapa integrada de processo de hidrogenólise para converter HMF em dimetilfurano (DMF), que é tido como um interessante aditivo da gasolina. O documento WO 2006/063220 descreve um método para converter frutose em 5-etoximetilfurfural (EMF) a 60° C, usando um catalisador ácido em lote durante 24 horas ou continuamente via separação de coluna durante 17 horas. As aplicações de EMF não foram discutidas.

[007] Além disso, o documento de patente PCT/EP2007/002145 descreve a fabricação de éteres de HMF, incluindo o uso de éteres como combustível ou aditivo de combustível. Na verdade, tanto o éter metílico como o éter etílico (metoximetilfurfural, ou MMF; etoxietilfurfural ou EMF) foram preparados e testados.

A invenção da solicitação de patente co-pendente, contudo, limitou-se ao uso de álcoois alifáticos primários, e de preferência álcoois C1-C5 primários. Não foram fornecidos exemplos com álcool misto, por exemplo, uma mistura de um álcool contendo no mínimo 5 % (v/v) de um outro álcool. Embora o MMF e o EMF sejam úteis como combustível ou aditivos de combustível, os inventores concluíram que éteres eixam margem para melhoramento, particularmente quando usados em misturas de concentrações mais altas com combustíveis como gasolina, diesel, biodiesel ou diesel verde. Os inventores, portanto, se prepararam para superar esta deficiência.

[008] Surpreendentemente, os inventores concluíram que éteres de HMF obtidos de misturas de alcoóis têm propriedades superiores de mistura em comparação com os éteres obtidos de éteres análogos de álcool simples.

[009] Os éteres de HMF com esses alcoóis podem ser produzidos em rendimento razoável de matéria-prima contendo hexose ou de HMF, com níveis reduzidos de formação de subprodutos, sem exigir incômodas medidas de processo (como os sistemas Bifásicos) ou tempos prolongados de processo.

Breve descrição da invenção

[010] A presente invenção provê um método para fabricação de uma mistura de éteres de 5-hidroximetilfurfural por reação de um material inicial contendo hexose ou HMF com álcoois misturados na presença de um catalisador ácido.

[011] Quando o produto de reação do método acima mencionado é usado como tal ou quando é usado como intermediário para uma conversão subsequente, a seletividade da reação é de preferência alta, uma vez que o produto é preferivelmente puro. Contudo, quando o produto de reação do método acima é usado como combustível, aditivo de combustível ou intermediário de aditivo de combustível, o produto de reação não precisa ser necessariamente puro. Na verdade, na preparação de combustível ou aditivos de combustível a partir de biomassa, o que em si é uma mistura de vários monossacarídeos, dissacarídeos e polissacarídeos, o produto de reação pode conter componentes não interferentes, como derivados de ácido

levulínico e/ou derivados de pentoses e similares. Para facilidade de referência, contudo, o método e o produto de reação da presente invenção são descritos em termos da reação de um material inicial contendo hexose resultando em um éter de HMF. Além disso, dentro do escopo da invenção, é a reação do HMF com o álcool ramificado, uma vez que HMF é considerado como sendo produzido como intermediário do material inicial contendo hexose.

[012] A presente invenção também provê o uso do produto de reação feito de acordo com a presente como combustível ou aditivo de combustível.

[013] Combustíveis para misturar com o produto da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, gasolina e misturas de gasolina-etanol, querosene, diesel, biodiesel (combustível diesel não baseado em petróleo, consistindo de ésteres de alquila de cadeia curta (metilo ou etilo) feitos por transesterificação de óleo vegetal, que pode ser usado (individualmente ou misturado com petrodiesel convencional), líquidos Fischer-Tropsch (por exemplo, obtidos de gás-para líquido/carvão para líquidos/biomassa GTL, CTL ou BTL para processos líquidos)) misturas de diesel-biodiesel e diesel verde e misturas de diesel e/ou biodiesel com diesel verde (diesel verde é um hidrocarbono obtido por hidrotratamento de óleos, gorduras, graxas ou óleo de pirólise derivados de biomassa); veja, por exemplo, o relatório UOP Oportunidades para Biorrenováveis no Relatório Técnico Final de Refinarias de Petróleo apresentado ao Ministério da Energia dos Estados Unidos (Nº. DOE: DE-FG36-05G015085). O produto é um combustível prêmio diesel que não contém enxofre e com número cetano de 90 a 100). Os combustíveis para misturar com o produto da presente invenção podem, também, incluir um ou mais furânicos, sendo a expressão furânicos usada para incluir todos os derivados de furano ou tetra-hidrofurano. A invenção fornece ainda uma composição de combustível consistindo de um elemento combustível conforme descrito acima e o produto de reação feito de acordo com a presente invenção.

Descrição detalhada da invenção

[014] Os recursos de biomassa são amplamente conhecidos. Os componentes de interesse na biomassa são os monossacarídeos, dissacarídeos ou polissacarídeos (doravante denominados material inicial contendo mistura de pentose e hexose). Os monossacarídeos adequados com seis átomos de carbono incluem, mas não estão limitados a, frutose, glicose, manose e seus derivados oxidados, reduzidos, eterificados, esterificados e amidatados, por exemplo, ácido aldônico ou alditol, com glicose sendo o monossacarídeo mais abundante, mais econômico e, portanto, o mais preferido, embora menos reativo do que a frutose. Por outro lado, os inventores também tiveram sucesso em converter sacarose, que também é disponível em grande abundância. Outros dissacarídeos que podem ser usados incluem maltose, celobiose, e lactose. Os polissacarídeos que podem ser usados incluem celulose, inulina (um polifrutano), amido (um poliglicano) e hemicelulose. Os polissacarídeos e dissacarídeos são convertidos em seus componentes monossacarídeos e desidratados durante a fabricação de éter de 5-HMF.

[015] A mistura de álcoois usados no método da presente invenção é tipicamente uma mistura de dois ou mais monoálcoois tendo um grupo hidroxil primário, secundário ou terciário. Os álcoois adequados têm de 1 a 20 átomos de carbono, de preferência 1 a 8 átomos de carbono, e podem ser selecionados do grupo que consiste de metanol, etanol e qualquer dos isômeros de propanol até octanol. De particular importância é a presença de um segundo álcool, outra vez tendo de 1 a 20 átomos de carbono, mas sendo diferente do primeiro álcool. Este segundo álcool precisa estar presente em uma quantidade de no mínimo 5 % (v/v), de preferência 10 % (v/v), mais preferivelmente no mínimo 15 % (v/v) a fim de perturbar a cristalização do produto de reação. Misturas adequadas, portanto, incluem metanol e etanol, em uma relação volumétrica de 5:95 a 95:5, de preferência 10:90 a 90:10, mais preferivelmente de 15:85 a 85:15. Isso significa que pode ser usado etanol "contaminado" para fazer um produto que até supera o EMF em termos de utilidade. Álcoois sintéticos também podem ser usados, por exemplo, álcoois feitos via reação

de Guerbet (por exemplo, 2-etilexanol, preparado de butano!; "Síntese seletiva de 2-etil-1-haxanol de n-butanol através da reação de Guerbet usando catálise bifuncional baseado em precursores de cobre ou paládio e butóxido de sódio", de Carla Carlini, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 212 (2004), pgs. 65-70, que, portando, consiste tipicamente de um álcool superior em combinação com álcool inferior (partida).

[016] Obviamente, uma mistura de três ou mais álcoois também pode ser usada, desde que a quantidade total do segundo álcool e outros seja, no mínimo, 5% (v/v) na mistura do álcool.

[017] A quantidade de álcool usado durante a fabricação do HMF é, de preferência, no mínimo equimolar no teor de hexose da matéria prima, mas tipicamente é usada em quantidade muito maior. Na verdade, a mistura de álcool (50/50 butanol/etanol) pode ser usada como solvente ou cossolvente. Neste caso, uma quantidade suficiente de álcool está presente para formar o éter de HMF. Como os álcoois têm diferentes reatividades na reação de eterificação, a relação do produto de éter não é necessariamente igual à relação de alimentação do álcool misto.

[018] O catalisador ácido no método da presente invenção pode ser selecionado dentre os ácidos orgânicos (halogenados), ácidos inorgânicos, ácidos Lewis, resinas de troca de iônica e zeólitos ou combinações e/ou mistura desses. Pode ser um catalisador homogêneo, mas os catalisadores heterogêneos (s) (sólidos) são preferidos por questões de purificação. Os éteres de HMF podem ser produzidos com ácido protônico, Bronsted ou, alternativamente, ácido Lewis ou com catalisadores que tenham mais de uma dessas funcionalidades acídicas.

[019] O ácido protônico pode ser orgânico e inorgânico. Por exemplo, o ácido orgânico pode ser selecionado dentre ácido oxálico, ácido levulínico, ácido maleico, ácido acético trifluoroacético (ácido trifico), ácido metanssulfônico ou ácido paratoluenossulfônico. Alternativamente, o ácido inorgânico pode ser selecionado

dentre ácidos (poli)fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido hidrobromico, ácido nítrico, ácido hidroiodico, opcionalmente gerado in situ.

[020] Alguns sais podem ser usados como catalisadores, em que o sal pode ser qualquer um ou mais de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, fosfato de amônia, cloreto de piridínio, fosfato de trietilanina, sais de piridínio, fosfato de piridínio, hidrocloreto/hidrobrometo/perbromato de piridínio, DMAP, sais de alumínio, íons de Th e Zr, fosfato de zircônio, íons de Sc e lantanídea, como Sm e Y como seu sal de acetato ou trifluoroacetato (triflate), Cr-, Al-, Ti-, Ca-, íons de In, ZrOCl_2 , $\text{VO}(\text{SO}_4)_2$, TiO_2 , V-porfirina, Zr-, Cr-, tiporfirina. Os ácidos Lewis selecionados como catalisadores de desidratação podem ser qualquer dos ZnCl_2 , AlCl_3 , BF_3 .

[021] Resinas de troca iônica podem ser catalisadores de desidratação adequados. Os exemplos incluem Amberlite™ e Amberlyst™, Diaion™ e Levatit™. Outro catalisador sólido que pode ser usado inclui minerais de argila natural, zeólitos, ácidos suportados, como sílica impregnada com ácidos minerais, carvão termicamente tratado, óxidos metálicos, sulfuretos de metal, sais de metal e óxidos mistos e misturas desses. Se forem empregadas altas temperaturas de reações, conforme doravante descrito, o catalisador deve ser estável nessas temperaturas.

[022] Uma visão geral dos catalisadores que podem ser usados no método da presente invenção pode ser encontrada na Tabela 1 do artigo de análise preparado por Lewkowski: Síntese, química e aplicações de 5-hidroximetilfurfural e seus derivados", Arkivoc. 2001, página 17-54.

[023] A quantidade de catalisador pode variar, dependendo da seleção de catalisadores ou mistura de catalisadores. Por exemplo, o catalisador pode ser adicionado à mistura de reação na quantidade que varia de 0,01 a 40 moles % extraída no conteúdo de hexose do recurso de biomassa, de preferência de 0,1 a 30 mole %, mais preferivelmente de 1 a 20 mole %.

[024] Na configuração preferencial, o catalisador é um catalisador heterogêneo. A temperatura na qual a reação é executada pode variar, mas em

geral prefere-se que a reação seja executada em uma temperatura de 50 a 300 graus Celsius, de preferência de 125 a 250 graus Celsius, mais preferivelmente de 150 a 225 graus Celsius. Em geral, temperaturas superiores a 300 são menos preferidas, uma vez que a seletividade da reação é reduzida e ocorre muitos subprodutos, entre outros, a caramelização do açúcar. Realizar a reação abaixo da temperatura mais baixa também é menos preferível devido à baixa taxa de reação. Se as reações forem executadas acima da temperatura de ebulição da água, as reações de preferência são realizadas sob pressão, por exemplo, nitrogênio a 10 bar ou acima.

[025] O material inicial contendo hexose tipicamente é dissolvido ou suspenso em um solvente que pode também ser o reagente de álcool misto, a fim de facilitar a reação. O sistema de solvente pode ser um ou mais selecionado do grupo consistindo de água, sulfóxidos, de preferência DMSO, cetonas, de preferência metiletilcetona, metilisobutilcetona e acetona, ésteres de glicol de etileno, de preferência éter dimetílico de dietileno glicol (diglima). Podem-se usar, também, os chamados líquidos iônicos. Esses estão relacionados a uma classe de compostos iônicos inertes com baixo ponto de fusão, que, portanto, podem ser usados como solventes. Exemplos desses incluem, também, cloreto de 1-H-3 metilimidazólio, discutido em "Desidratação da frutose e sacarose em 5- hidroximetilfurfural na presença de cloreto de 1-H-3- metilimidazólio agindo como solvente e como catalisador", Claude Moreu et al, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (2006) 165-169.

[026] Uma quantidade suficiente de solventes está presente, de preferência, para dissolver ou suspender o material inicial e para limitar reações colaterais indesejadas. O método da presente invenção pode ser executado em um processo de lotes ou em um processo contínuo, com ou sem reciclagem de (parte do) fluxo do produto para controlar a temperatura de reação (reciclar via trocador de calor). Por exemplo, o método da invenção pode ser executado em um fluxo de processo contínuo. Neste método, um ou dois catalisadores homogêneos podem

ser usados, e o tempo de residência dos reagentes no processo de vazão está entre 0,1 segundo e 10 horas, de preferência de 1 segundo a 1 hora, mais preferivelmente de 5 segundos a 20 minutos.

[027] Alternativamente, o processo de fluxo contínuo pode ser um processo de fluxo contínuo de leito fixo ou um processo de destilação reativa (catalítica) com um catalisador ácido heterogêneo. Para iniciar ou regenerar o catalisador ácido heterogêneo ou para melhorar o desempenho, um ácido inorgânico ou orgânico pode ser acrescentado ao alimento do processo de fluxo contínuo de destilação reativa ou de base fixa. Em um processo de base fixa, a velocidade espacial horária do líquido (LHSV) pode ser de 1 a 1000, de preferência de 5 a 500, mais preferivelmente de 10 a 250 e mais preferivelmente de 25 a 100 min⁻¹. O processo acima resulta em éter de HMF, que pode depois ser usado como tal ou ser convertido a um outro derivado antes de ser usado como combustível e/ou como aditivo de combustível. Os inventores têm a opinião de que alguns dos produtos preparados pelo método da presente invenção são realmente novos. Assim, os éteres mistos feitos com álcoois mistos são novos e excelentes componentes de combustível ou aditivos de combustível. Como esses álcoois podem ser feitos de biomassa, isso poderia abrir uma classe de produtos totalmente provenientes de biomassa. Assim, esses novos éteres também são reivindicados.

[028] Os éteres de HMF mistos da invenção podem também ser usados ou podem ser convertidos a compostos que podem ser usados como solvente, como monômero em uma polimerização (como 2,5-ácido dicarboxílico de furano ou FOCA), como produto químico fino ou intermediário farmacêutico, ou em outras aplicações. A oxidação dos éteres de HMF mistos usando um catalisador apropriado sob condições apropriadas, como, por exemplo, descritas para p-xileno com um sistema de catalisador NHPI/Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂ em Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 220-225 ou conforme descrito para HMF com um sistema catalisador Pt/C a um pH < 8 em EP O 356 703 ou conforme descrito para HMF com sistema catalisador

Pt/C a um pH > 7 em FR 2 669 634, tudo com ar como oxidante, resultou na formação de 2,5-ácido dicarboxílico de furano (FOCA).

[029] A invenção diz respeito, ainda, ao uso de éteres de HMF mistos preparados pelo método da presente invenção como combustível ou aditivo de combustível. De particular interesse é o uso dos éteres em diesel, biodiesel ou "diesel verde", devido à sua (muito) maior solubilidade nestes do que o etanol. Aditivos e agentes convencionais de homogeneização para combustível diesel podem estar presentes nas composições de combustível desta invenção além dos componentes de combustível acima mencionados. Por exemplo, os combustíveis desta invenção podem conter quantidades convencionais de aditivos convencionais, como reforçadores de cetano, modificadores de atrito, detergentes, antioxidantes e estabilizadores térmicos, por exemplo. Formulações de combustível diesel especialmente preferidas da invenção consistem de hidrocarbonos de combustível diesel e éter de HMF conforme descrito acima, juntamente com reforçadores peróxidos ou de cetano de nitrato, como peróxido diterciário butílico, nitrato amílico e nitrato etilxílico, por exemplo.

[030] Exemplos são citados para ilustrar o método da presente invenção e a adequação dos produtos preparados a partir deste como combustível. Os exemplos não representam limitação do escopo da invenção.

Exemplo 1. Formação de éter misto -experiência por lotes

[031] Em um reator por lotes de 7,5 ml, 0,053 mmol de frutose em metanol/etanol/n-butanol/água 23/45/23/9 v/v/v/v reagiu por 1 hora a uma temperatura de 150 graus Celsius com 9 mg de catalisador ácido. Foram observados quatro picos de furano no espectro UV. A espectrometria de massa identificou esses produtos como HMF, metoximetilfurfural (MMF), etoximetilfurfural (EMF) e n-butoximetilfurfural (nBMF). Também foi encontrado ácido levulínico (LA). As seletividades e conversões para os catalisadores usados neste exemplo podem ser encontrados na-tabela abaixo.

[032] Conversão de substrato, seletividade e rendimento de derivados de furano foram calculados de acordo com a seguinte fórmula:

$$X = 100 \cdot \text{nr substrato} / \text{mo substrato}$$

X Conversão (%)

Mr substrato quantidade de substrato reagido (mg)

Mo substrato quantidade de substrato no alimento (mg)

$$\text{Composto de S} = 100 \cdot \text{nr substrato} / \text{no substrato}$$

Composto de S seletividade para composto (%)

nr substrato moles de substrato reagido

no substrato moles de substrato no alimento

$$\text{Rendimento} = 100 \cdot \text{nproduto} / \text{no substrato}$$

[033] Rendimento (rendimento(%))

nproduto moles de produto formado

Tabela 1. Conversão e seletividades para desidratação de frutose na presença de álcoois mistos em lotes

Cat	Conversão (%)	S HMF (%)	sEMF (%)	sMMF (%)	S nBuMF (%)	S LA (%)
CrCl ₂	91,6	9,7	10,5	10,0	2,8	4,8
Hidrato de Ce (IV) (triflate)	97,5	2,4	13,5	10,2	4,4	2,7
Amberlyst 36 <i>dry</i>	99,7	4,2	17,6	14,5	4,2	6,6
Amberlyst 36 <i>wet</i>	99,8	10,2	18,5	16,5	4,1	14,9

Exemplo 2. Formação de éteres mistos a partir da frutose (ou glicose) e experiência de fluxo contínuo de álcoois mistos

[033] Uma solução de 1,25 de peso % de açúcar (Frc ou Glc) em metanol/etanol/n-butanol/água 23/45/23/9 v/v/v/v foi escoada através de- um leito

fixo (200 micra) de um catalisador a 190° C. As velocidades de vazão foram selecionadas de modo a obter uma velocidade espacial de 0,25 ou 0,5 min⁻¹, isto é, um tempo de contato de 2 a 4 minutos.

[034] Em todos os casos, foi detectado tBMF por HPLC e identificado por pelo LC-MS (CI) no fluxo de efluente. A conversão de substrato, seletividade e rendimento de derivados de furano foram calculados usando o mesmo método empregado nas reações em lotes.

Tabela 2. Conversão e seletividades para desidratação de frutose na presença de álcoois mistos no fluxo

Substrato,	Cat	Tempo de contato (min)	Veloc. Espac. (min ⁻¹),	TOS (min.)	Conversão (%)	sÉtere s (%)	S EMF (%)	S MM F (%)	S nBuM F (%)	S HMF (%)
Frc	Bentonita	0,7	1,5	80	84,6	33,7	13,4	18,1	2,2	54,4
Frc	Bentonita	4,0	0,3	80	98,8	26,6	1,4	19,9	5,3	4,4
Frc	H ₂ SO ₄	11,3	0,1	105	87,6	40,3	15,1	21,5	3,7	3,0
Frc	H ₂ SO ₄	13,2	0,1	105	78,9	79,1	29,3	42,7	7,2	7,3
Glc	Bentonita	3,1	0,3	70	97,7	30,6	11,1	16,5	2,9	3,3
Glc	Bentonita	0,4	2,5	70	87,7	21,4	8,4	11,5	1,5	18,1
Glc	Bentonita	3,1	0,3	80	97,6	33,5	12,2	18,1	3,2	3,6
Glc	Bentonita	0,4	2,5	80	87,7	20,4	8,0	11,0	1,4	18,6

Exemplo 3

[035] Em uma experiência por lotes, 0,36 mmol de substrato (glicose, frutose ou HMF) e 6,5 mg de um catalisador ácido sólido foram misturados em um reator com revestimento interno em Teflon. 0,8 ml de misturas de álcoois (metanol, etanol e n-Butanol com razão volumétrica de 1/2/1) foi acrescentado e pressurizado a 12,5 bar com nitrogênio. A reação foi executada em diferentes temperaturas e diferentes tempos de reação. Foram observados quatro picos principais no espectro UV identificado como HMF, 5-(etoximetil)furfural (EMF), 5-(metoximetil)furfural (MMF) e 5-(butoximetil)furfural nBuMF. Nesta experiência e na experiência do Exemplo 4, a seletividade foi calculada ligeiramente diferente, com base na fórmula:

$$\text{Seletividade} = 100 \cdot \frac{n(\text{produto})}{n_0(\text{substrato}) - n(\text{substrato})} \text{ Onde}$$

n_0 - é o número inicial de moles

nt- é o número de moles de um composto em temo "t"

Os resultados são descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Conversão (Conv.) de licose ou frutose e seletividades (S) a compostos de furano, na presença de diferentes catalisadores de ácidos sólidos em 1 h a 150° C

Subst,	Catalisador	Conv, (%)	s HMF (%)	s EMF (%)	s MMF%	s nBuMF
	Zeólito β	81,8	2,9	14,9	14,9	5,2
	Zeólito HY 15	74,2	7	14,2	14,2	4,4
	HY 5	81,8	16	10,5	12,6	2,1
Frutose	Montmorilonita K5	84,4	9,5	14,5	15,5	3,9
	CrCl ₂	99,4	12,6	15,7	14,8	5
	Amberlyst 36 <i>dry</i>	98,2	11,4	17,4	19,1	4,9
	Amberlyst 36 <i>wet</i>	93,1	17,5	14,4	16,9	3,6
	Amberlyst 70	85,8	22,2	12,5	14	3,3
Glicose	CrCl ₂	100	7,8	11,8	10,2	2,7
	Zeólito HY 5 β	100	4,3	4,8	5,4	0,8

Exemplo 4

[036] Em uma experiência por lotes, 0,36 mmol de substrato (glicose, frutose ou HMF) e 6,5 mg de um catalisador ácido sólido foram misturados em um reator com revestimento interno em Teflon. 0,8 ml de misturas de álcoois (etanol, isobutanol e n-hexanol, com razão volumétrica de 4/2/1) foi acrescentado e pressurizado a 12,5 bar com nitrogênio (12.5 bar). A eterificação foi executada em diferentes temperaturas e diferentes tempos de reação. Foram observados quatro picos principais no espectro UV identificado como HMF, 5-(etoximetil)furfural (EMF), 5-(isobutoximetil)furfural (iBuMF) e 5- (hexoximetil)furfural (nHexMF). Os resultados são exibidos na Tabela 4.

Tabela 4. Conversão (Conv.) de HMF e seletividades (S) a 5-(alcoximetil)furfural, na presença de diferentes catalisadores ácidos sólidos em 3 h de tempo de reação e 100° C

Catalisador	Conv, (%)	S EMF (%)	S iBuMF (%)	S nHexMF (%)
Amberlyst 70	81,2	48,8	24,4	2,8
Dowex Dr-2030	94,9	57,9	21,2	1,9
Lewatit K-2629, H* Form	90,7	61,0	21,8	2,1
Montmorilonita K5	88,5	55,9	31,3	3,3
Nafion	98,7	49,7	32,3	4,6
Amberlyst 36 wet	82,3	54,4	22,0	2,3
Zeólito H-USY SAR15	79,6	51,8	29,2	4,6

Método de Análise

[037] Os produtos de reação foram quantificados com a ajuda de análise por HPLC com padrão interno (sacarina, Sigma Aldrich). Foi usado um cromatógrafo Agilent, série 1100, equipado com UV e detectores ELSD. A fase estacionária foi a coluna de fase inversa C18 (Sunfire 3.5 J.Im, 4,6x100mm, Waters). Uma separação de gradiente a um fluxo constante de 0,6 ml/min e temperatura de 40° C foi usado de acordo com o seguinte esquema.

Tempo	H ₂ O(% (v/v))	MeOH(% (v/v))	MeCN (% (v/v))	Vazão (ml/min)	T (C)
Inicial	95	0	5	1	40
1	89	3	8	1	40
8	25	3	72	1	40

Exemplo 5. Aplicações de combustível diesel

Solubilidade de combustível

[038] A solubilidade de combustível é uma importante preocupação em termos de aplicações de combustível diesel. Nem todos os oxigenados altamente polares têm boa solubilidade nos atuais combustíveis diesel comerciais. Os resultados mostram que nas misturas de 5 % (v/v), 25 % (v/v) e 40 % (v/v) do teor total de éter HMF, obtido a partir de um método de eterificação de álcool misto para a presente invenção, com diesel comercial, ambos os componentes da mistura líquida são totalmente miscíveis. Num conjunto comparativo de experiências, foi

mostrado o etoximetilfurfural (EMF) é totalmente miscível em uma mistura a 5 vol%. com diesel comercial, mas que a separação de fase ocorre com as misturas de 25 % (v/v). e 40 % (v/v). de EMF e diesel.

REFERÊNCIAS

- DUMESIC, James A., et al. "Phase modifiers promote efficient production of Hydroxymethylfurfural from fructose". Science, 30 de julho de 2006, vol. 312, n° 5782, págs. 1933-1937.
- wo 2006/063220
- Capítulo 15 do Advanced Organic Chemistry, Jerry March, e particularmente em reação 5-4. (38 ed. © 1985, John Wiley & Sons, pg. 684-685).
- LEWKOWSKI, Jaroslaw. Synthesis, chemistry and applications of 5- hydroxymethylfurfural and its derivatives. Arkivoc, 2001, pgs. 17-54.
- MOREAU, Claude, et al. "Dehydration of fructose and sucrose into 5- hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (2006), p. 165-169.
- EP 0641 854
- Relatório UOP Oportunidades para Biorrenováveis no Relatório

Técnico

Final de Refinarias de Petróleo, apresentado ao Ministério da Energia dos Estados Unidos {N° de Concessão: DE-FG36-05G015085}).

Adv.Synth. Catal. 2001, 343, 220-225.

EP O 356 703

FR 2 669 634

Tendo sido descrito um exemplo de concretização preferido, deve ser

entendido que o escopo da presente invenção abrange outras possíveis variações, sendo limitado tão somente pelo teor das reivindicações apensas, aí incluídos os possíveis equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricação de uma mistura de éteres de 5- hidroximetilfurfural caracterizado pelo fato de que um material inicial contendo hexose ou HMF é reagido com uma mistura de pelo menos dois álcoois dissimilares, com o segundo álcool presente em uma quantidade de pelo menos 5 % (v/v) na mistura de álcool, na presença de um catalisador ácido.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os álcoois que compõem a mistura são álcoois C1-C20.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os álcoois são misturas obtidas de um processo de síntese do álcool Fischer- Tropsch.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os álcoois são misturas obtidas de um processo de síntese do álcool Guerbet.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o catalisador ácido é selecionado do grupo que consiste de catalisadores homogêneos ou heterogêneos selecionados de ácidos orgânicos sólidos, ácidos inorgânicos, sais, ácidos de Lewis, resinas de troca de íons, zeólitos ou misturas e/ou combinações desses.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido sólido de Bronsted.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido sólido de Lewis.

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a reação é executada em uma temperatura de 50 a 300 graus Celsius, de preferência de 125 a 250 graus Celsius, mais preferivelmente de 150 a 225 graus Celsius.

9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que é usado material inicial contendo hexose e em que o material inicial de hexose é selecionado do grupo de:

- Amido, amilose, galactose, celulose, hemicelulose;
- Dissacarídeos contendo glicose, como sacarose, maltose, celobiose, lactose, de preferência dissacarídeos contendo glicose, mais preferivelmente sacarose,
- glicose ou frutose.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o material inicial é 5-(hidroximetil) furfural.

11. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o material inicial consiste de glicose, frutose, galactose e manose e seus derivados oxidados (ácido aldônico) ou reduzidos (alditol) ou misturas desses.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o material inicial é um monossacarídeo eterificado, esterificado ou um açúcar de amido.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, executado na presença de um solvente, caracterizado pelo fato de que o solvente ou solventes são selecionados do grupo que consiste de água, sulfóxidos, preferencialmente DMSO, cetonas, preferencialmente metiletilcetona, líquidos iônicos, metilisobutilcetona e/ou ésteres de acetona, éteres, preferencialmente éteres de etileno glicol, mais preferivelmente éter dimetílico de dietileno glicol (diglima) ou a olefina reagente e as misturas desses.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o método é executado em um processo de fluxo contínuo.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o tempo de residência no processo de vazão está entre 1 segundo e 1 hora, preferivelmente entre 5 segundos e 20 minutos.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o processo de fluxo contínuo é um processo de fluxo contínuo de leito fixo.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o leito fixo consiste de um catalisador de ácido heterogêneo.

18. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que o processo de fluxo contínuo é um processo de destilação reativa ou de destilação catalítica.

19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 - 18, caracterizado pelo fato de que além de um catalisador ácido heterogêneo, é acrescentado um catalisador ácido inorgânico ou orgânico à alimentação do processo de fluxo contínuo de leito fixo ou de destilação catalítica.

20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 16 a 19, caracterizado pelo fato de que a velocidade espacial horária do líquido (LHSV) é de 1 a 1000, preferencialmente de 5 a 500, mais preferivelmente de 10 a 250 e o mais preferível de 25 a 100 min⁻¹

21. Uso da mistura de éter produzida conforme o método definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20, caracterizado pelo fato de que a mistura de éter é usada como combustível ou aditivo de combustível.

22. Combustível ou composição combustível caracterizado por compreender a mistura do éter produzida pelo método conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 20 como componente de combustível, opcionalmente misturado com uma ou mais misturas de gasolina e gasolina-etanol, querosene, diesel, biodiesel, líquidos Fischer-Tropsch, misturas de diesel-biodiesel e diesel verde e misturas de diesel e/ou biodiesel com diesel verde e outros derivados de furano ou tetra-hidrofurano.