



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2013 00867**

(22) Data de depozit: **19.11.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.01.2015 BOPI nr. 1/2015

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE
AUXILIARE ORGANICE SA, STR. CARPAȚI
NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO**

(72) Inventatori:
• **BEDO DAVID, STR. PRINCIPALĂ NR. 216,
FILIA, CV, RO;**

• **BOMBOȘ DORIN, CALEA CRÂNGAȘI
NR. 9, BL.5, SC.1, ET. 5, AP. 30,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAȘ, SB, RO;**
• **STEPAN EMIL, BD. TIMIȘOARA NR. 49,
BL. CC6, SC. A, ET. 3, AP. 49, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TRIFOI ANCUȚA ROXANA,
BD. INDEPENDENȚEI NR.71, SC.A, AP.5,
BISTRIȚA, BN, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A 5-(CLOROMETIL)
FURFURALULUI DIN BIOMASĂ ALGALĂ ȘI A ETERILOR
ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a 5-(clorometil) furfural și a eterilor acestuia, utilizați ca precursori de biocombustibili. Procedeu conform invenției constă în dispersarea biomasei algale în mediu apos cu 0,1...5% sarea solubilă alcalină a produsului de condensare a acidului β-naftalin sulfonic cu formaldehidă cu grad de oligomerizare n de 3...6, după care masa de reacție se tratează cu 8...15% carbonat de calciu în trei trepte, pentru neutralizarea

acidului clorhidric format, se menține sub agitare timp de 2 h la temperatura de 75°C, după care produsul se filtrează sub vid pe un strat de bentonită, faza lichidă separată fiind tratată în continuare cu 0,5...2% Ca-Bentonită la o temperatură de 4...25°C, din care rezultă derivați furanici stabiliizați.

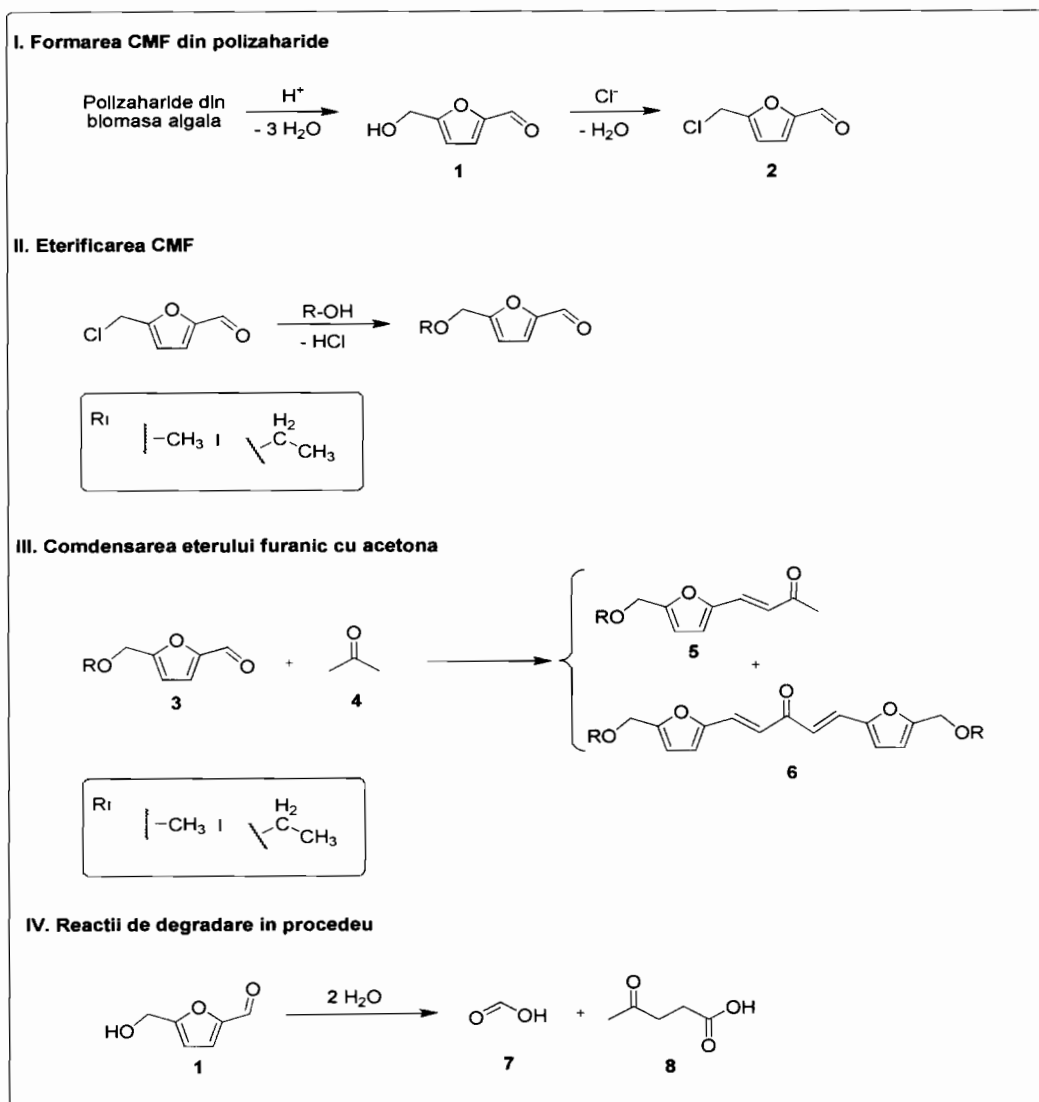
Revendicări: 4



Procedeu de obținere a 5-(clorometil) furfuralului din biomasa algală și a eterilor acestuia

Prezenta invenție este o perfecționare a tehnologiilor deja cunoscute în literatură dar care, prin succesiunea fazelor și folosirea unor substanțe dispersatoare, permit scurtarea ciclului de fabricație și creșterea randamentului în derivați ai clorometilfurfuralului și a eterilor lui.

Este cunoscut din literatură că este foarte important să se obțină combustibili din materii prime care nu concurează cu materialele care pot constitui hrana umană și ca atare se pune acut problema valorificării superioare a polizaharidelor provenite din masa vegetală a plantelor sau a algelor. Acestea au devenit o variantă tentantă de obținere a unor biocombustibili pentru motoare diesel cu randamente care pot fi aplicate industrial. Clorometilfurfuralul (2) se transformă în eter (metilic sau etilic) (3) care ulterior se condensează cu acetonă (4) după care, prin hidrogenare catalitică se transformă în hidrocarburi liniare iar funcție de radicalul ales la condensare pot avea 9-15 atomi de C în moleculă.



Preocupările pentru a urma aceasta cale sunt ilustrate de abundența lucrărilor și brevetelor pe această temă. Dintre acestea literatura citează patentul US 4.424.390

care prezintă o tehnologie de obținere în flux discontinuu pornind de la un sirop de fructoză 24,22 g cu un conținut în substanțe solide de 75,8% din care 90% conțin fructoză. Această soluție se pune într-un vas de reacție în care, în prealabil, s-a introdus 150 ml toluen și se încălzește la 75°C creând în vas o atmosferă inertă, peste care se adaugă o cantitate de 20,74 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ (un echivalent față de fructoză). Acest sistem emulsionat a fost amestecat timp de 30 minute cu 400 rotații/min la o temperatură de 75°C. În acest timp se urmărește să se regleze poziția agitatorului încât să se elimine formarea de bule la suprafața soluției aderente de substanța pe pereții laterali sau partea superioară a rectorului. După ce a trecut o oră de la menținerea la 75°C, se oprește încălzirea iar conținutul reactorului este adus la temperatura camerei, menținând agitarea reactorului. După oprirea agitării se lasă să se decanteze și se filtrează soluția la vid. Cantitatea de humus formată se spală cu toluen, la fel ca și reactorul și paletele agitatorului. Toluenu este recuperat prin distilare la vid. Produsul se purifică și se decolorează cu carbune activ, aducându-l la o concentrație de 95%. Randamentul variază între 83,1-87,5%.

Alte brevete US 4.154.744 [2], 7.829.732 [4] sunt variațiuni pe aceeași temă pornind de la alte materii prime și care sunt, în general, perfecționări foarte exhaustive și care îmbunătățesc randamentul în clormetilfurfural (CMF) de la 75 până 89 % în amestecuri conținând și 5-(hidroximetil)furfural (HMF), 2-(hidroxiacetyl)furan (HAF) și acid Levulinic (LA).

În toate aceste sinteze se folosește acidul clorhidric, sulfuric sau fosforic, predominând însă acizii halogenați și sărurile alcalino-pământoase ale acizilor halogenați sau sulfuric. Solventul de extracție în fază apoasă fiind selecționat după gradul de insolubilitate a acestuia în apă și invers pentru a facilita extracția rapidă la interfața solvent organic fază apoasă salină. Agentul de extracție poate fi mai ușor sau mai greu ca și apa. Selecționarea acestora depinzând de condițiile de preț de cost și accesibilitate. În general, la aceste tehnologii, așa după cum se descrie în brevete, durata fazelor este foarte diferită și agitarea foarte atent controlată și relativ ridicată.

Alte brevete referitoare la această problemă se ocupă cu stabilizarea derivaților clormetilfurfuralului [3] sau cu catalizatori specifici pentru hidrocracarea catalitică a acestor compuși [5] și [6].

Prezenta invenție încearcă să reducă timpii de contact a reactanților asigurând o amestecare intimă a materiilor prime, să reducă la minim conținutul de apă care asigură accesul acizilor pentru degradarea polizaharidelor provenite din masa algală delipidizată pentru a reduce la minim formarea de acizi humici.

În acest scop se folosește un agent de dispersare și fluidizare pe bază de sare alcalină a produsului de condensare a acidului β -naftalinsulfonic (β -NFSNa) cu formaldehida și cu un grad de oligomerizare (n) de 3 – 6, în cantități de 0,1-5% în funcție de vâscozitatea pulberii din masa algală delipidizată.

Totodată pentru stabilizarea derivaților halogenați ai furfuralului se folosește o Ca-bentonită activată, cu o suprafața specifică de cca 200m²/g și o granulație de 89% cuprinsă între 45 și 100 μ m. Pe lângă rolul de stabilizare a derivaților furanici aceasta contribuie și la reținerea acizilor humici eventual formați și la decolorarea produsului.

În cele ce urmează se dau câteva exemple de realizare a prezentei invenții.

Exemplul nr.1 Într-un reactor din sticlă cu capac, prevăzut cu agitator, termometru și o pâlnie de picurare se introduce 1000ml toluen. Reactorul este introdus într-o baie de apă, se încălzește și se menține temperatura de 75°C, sub agitare. Se determină cantitatea de polizaharide solubile a biomasei algale deolate (34,21%). Când temperatura toluenului a ajuns la cea indicată mai sus se adaugă

52.63g biomasă algală deoleiată (5% g/L), care conține 18g polizaharide solubile și se lasă sub agitare 10-15 minute. Se introduce 76 ml HCl concentrat prin picurare timp de 5-10 minute, se introduce 0,5% oligomer de metilen-β-sulfonat de sodiu raportat la masa de reacție. Masa de reacție se menține la temperatura de 75°C și sub agitare puternică timp de o oră. După o oră se răcește la temperatura camerei și se filtrează produsul sub vid pe un strat de bentonită. Faza lichidă se separă prin spălare cu apă sărată saturată și apoi prin decantare. Pentru eliminarea urmelor de apă se uscă pe 10g sulfat de sodiu anhidru și se adaugă 2g cărbune activ pentru eliminarea impurităților sub agitare 30 min. Se filtrează, iar toluenul se separă de produs prin distilare la vid. Produsul a fost analizat la GC-MS.

Exemplele nr 2-5 . In exemplele 2-5 succesiunea operațiilor este similară cu cea din exemplul 1, diferența constă în cantitatea de oligomer de metilen-β-sulfonat de sodiu adăugat (între 1-5 %). Rezultatele sunt trecute in Tabelul nr 1.

Nr.ctr	Cantitatea de masă algală deoleiată (g)	Cantitatea de (β-NFSNa) %	Cantitatea de CMF obținută	η = %
1	52,63	0,5	13,35	92,5
2	52,63	1,0	13,69	94,8
3	52,63	2,0	13,78	95,4
4	52,63	3,0	13,81	95,6
5	52,63	5,0	13,88	96,1

Tabelul nr.1 Randamentul de obtinere a CMF folosind cantitati variabile de fluidizant

Dupa cum se vede din tabelul nr 1 odată cu creșterea conținutului de fluidizant se îmbunătățește randamentul reacției ca urmare a dispersării și omogenizării mai bune cu reactanții. O cantitate economică ar fi în jur de cca.2% față de substanțele solide existente în faza apoasă.

Exemplul nr.6 Într-un vas de reacție se introduce 44,29 g metanol, se adaugă 20g CMF și 2g Na₂SO₄. Se pornește agitarea. După 3 ore se adaugă 3,6g NaHCO₃, după încă 3 ore se adaugă 3,6g NaHCO₃, iar după 2 ore se adaugă 3,8g NaHCO₃. Masa de reacție se filtrează. Filtrantul se transversează într-un vas de reacție și se adaugă 9,68g Ca-Bentonită activată. Se pornește agitarea și încăzirea. Se menține sub agitare la temperatura de 60°C timp de 30 min. Se filtrează și se distilă la vid. Blazul se filtrează obținând MMF. Produsul a fost analizat la CG-MS.

Exemplul nr.7 Într-un vas de reacție se introduce 44,29 g metanol, se adaugă 20g CMF. Se pornește agitarea. După 3 ore se adaugă 2,33g CaCO₃, după încă 3 ore se adaugă 2,33g CaCO₃, iar după 2 ore se adaugă 2,33g CaCO₃. Masa de reacție se filtrează. Filtrantul se transversează într-un vas de reacție și se adaugă 9,68g Ca-Bentonită activată. Se pornește agitarea și încăzirea. Se menține sub agitare la temperatura de 60°C timp de 30 min. Se filtrează și se distilă la vid. Blazul se filtrează obținând MMF. Produsul a fost analizat la CG-MS

Exemplele nr 8-10. În exemplele 8-10 succesiunea operațiilor a fost similară cu exemplul 6, diferența constă în variația cantității de MeOH, a cantităților de săruri pentru eliminarea HCl, a apei și a cantității de Ca-bentonitei folosite. Rezultatele sunt trecute în Tabelul nr 2.

Nr. crt.	Cantitate CMF (g)	Cantitate MeOH (g)	Cantitate Na ₂ SO ₄ (g)	Cantitate NaHCO ₃ (g)	Cantitate CaCO ₃ (g)	Cantitate Ca-Bentonită (g)	η = %
6	20	44,29	2	11	-	9,68	98,5
7	20	44,29	-	-	7	9,68	98,6
8	20	22,14	2	11	-	9,68	95
7	20	44,29	2	11	-	5,32	97
10	20	44,29	-	-	7	5,32	97,2

Tabelul nr.2. Efectul sărurilor și a Ca-bentonitei la conversia și selectivitatea eterificării

Exemplul nr.11. În trei vase se introduc câte 10g de MMF obținut prin exemplul nr 9 și se adaugă câte 0,2 g Ca-bentonită activată. Se depozitează la temperatura de 4°C. Se analizează gradul de polimerizare după o săptămână (primul vas) , după 4 săptămâni (al doilea vas) și după 8 săptămâni (al treilea vas).

Exemplul nr.12. În trei vase se introduc câte 10g de MMF obținut prin exemplul nr 9 și se adaugă 0,2 g Ca-bentonită activată. Se depozitează la temperatura de 20°C. Se analizează gradul de polimerizare după o săptămână (primul vas) , după 4 săptămâni (al doilea vas) și după 8 săptămâni (al treilea vas).

Exemplul nr.13 În trei vase se introduc câte 10g de MMF obținut prin exemplul nr 9 și se adaugă 0,1 g Ca-bentonită activată. Se depozitează la temperatura de 20°C. Se analizează gradul de polimerizare după o săptămână (primul vas) , după 4 săptămâni (al doilea vas) și după 8 săptămâni (al treilea vas).

Pentru estimarea efectului de stabilizare a MMF rezultatele sunt redate în tabelul nr.3

Nr.ctr	Temperatura	Cantitatea de Ca-bentonită activată	Cantitate de polimer uscat %		
			1 săptămână	4 săptămâni	8 săptămâni
1	4	0 %	0	1	90
11.1	4 °C	2%	0	-	-
11.2			-	0	-
11.3			-	-	0
12.1	20 °C		0	-	-
12.2			-	0	-
12.3			-	-	0
13.1	20 °C	1%	0	-	-
13.2			-	0	-
13.3			-	-	1

Tabelul nr.3. Efectul temperaturii și a Ca-bentonitei la stabilizarea MMF

După cum se vede din tabelul nr 3 prin adăugarea unor cantități de Ca-bentonită se elimină aproape integral apariția degradărilor la stocarea MMF.

Revendicari

- 1- Procedeu de obținere a clormetilfurfuralului (CMF) din biomasă algală și a eterilor acestuia caracterizat prin aceea că, pentru dispersarea în mediul apos a masei uscate de alge delipidizate se folosește sarea solubilă alcalină a produsului de condensare a acidului β -naftalinsulfonic cu formaldehida cu grad de oligomerizare $n = 3-6$ în cantitate de la 0,1- 5,0 % de preferință 2% raportată la faza solidă din faza apoasă.
- 2- Procedeu de obținere a clormetilfurfuralului (CMF) din biomasă algală și a eterilor acestuia caracterizat prin aceea că, pentru neutralizarea acidului clorhidric format la etapa de eterificare se folosește o cantitate între 8-15% de preferință 9% CaCO_3 în trei trepte egale.
- 3- Procedeu de obținere a clormetilfurfuralului (CMF) din biomasă algală și a eterilor acestuia caracterizat prin aceea că, produsul condensat este tratat cu o Ca-bentonită pentru eliminarea impurităților, în cantitate de 25-75% raportat la eterul respectiv, preferabil de 50%, la o temperatură între 50-90°C, de preferabil 60°C, timp de 20-60 minute, de preferabil 30 minute.
- 4- Procedeu de obținere a clormetilfurfuralului (CMF) din biomasă algală și a eterilor acestuia caracterizat prin aceea că, pentru depozitarea MMF se folosește o Ca-Bentonită activată în cantitate de 0.5-2%, de preferabil 1%, la temperatura de 4-25°C, de preferabil 20°C.