



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00837

(22) Data de depozit: 16/11/2016

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2018 BOPI nr. 5/2018

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

(72) Inventatori:  
• CRUCEAN AUGUSTIN CONSTANTIN,  
STR. CUZA VODĂ NR. 4, MEDIAȘ, SB, RO;  
• TRIFOI ANCUȚA ROXANA,  
BD. INDEPENDENȚEI NR. 71, SC. A, AP. 5,  
BISTRIȚA, BN, RO;  
• DOBRE DELIA IONELA, STR. MUREȘ  
NR. 52, MEDIAȘ, SB, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZĂ  
DE Zn-ZSM-5 PENTRU SINTEZA  
HIDROXIMETILFURFURALULUI DIN MELASĂ

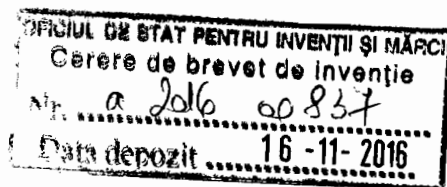
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe bază de ZnZSM-5 pentru sinteza hidroxi-metilfurfuralului din melasă. Procedeu conform invenției constă în impregnarea prin metoda umectării incipiente a unui suport granulat de ZnZSM-5- $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, în prezență de soluție apoasă 5...20% HNO<sub>3</sub>, la un raport masic pulberi de ZnZSM-5 și  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: soluție apoasă de HNO<sub>3</sub> de 1...3:1, cu alcoxizi de Nb la o concentrație de

0,1...2% Nb față de suportul granulat la o viteză volumară a alcoxidului de Nb de 0,2...1, 4h<sup>-1</sup>, catalizatorul rezultat fiind condiționat în curent de vapori de apă și mediu inert la temperatura de 30...350°C, timp de 4...6 h.

Revendicări: 2





27

## PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI CATALIZATOR PE BAZA DE Zn-ZSM-5 PENTRU SINTEZA HIDROXIMETILFURFURALUI DIN MELASĂ

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator de Nb depus pe suport granulat de ZSM-5 modificat cu Zn în timpul procesului de cristalizare, utilizat la obținerea hidroximetilfurfuralului (HMF) prin deshidratarea zaharurilor prezente în melasă.

Hidroximetilfurfuralul este un compus cu o gamă largă de aplicații care se poate obține din resurse regenerabile precum carbohidrații. Deși procedeu de obținere a HMF din carbohidrați este de mult timp studiat, randamentul și selectivitatea scăzute ale procesului au împiedicat fabricarea HMF pe scară atât de largă. Selectivitatea mică se datorează reacțiilor secundare care au loc, precum rehidratarea HMF cu formarea acidului levulinic și a acidului formic sau polimerizarea cu obținerea materiilor humice solide.

**Brevetul WO059205/2016**, descrie un procedeu de obținere a HMF prin deshidratarea mono-, di- și polizaharidelor, în soluții apoase de săruri cuaternare de amoniu, la temperaturi între 80 și 120°C și cu îndepărtare apei din mediul de reacție. Separarea HMF de zaharurile nereacționate și de sărurile cuaternare de amoniu, se face prin extracția HMF într-un solvent, iar apoi îndepărtarea acestuia prin distilare, evaporare sau cristalizare. Dezavantajul procedurii este dat de formarea apelor uzate cu conținut de săruri cuaternare de amoniu.

**Brevetul US9242952/2016**, descrie un procedeu de obținere a HMF, din celuloză și lignoceluloză, într-un solvent aprotic polar (tetrahidrofuran), în prezența unui catalizator acid (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) la temperaturi între 140°C-190°C, cu un randament în HMF de 44%. Reacția are loc în absența aerului, prin purjare de He în vasul de reacție, până la o presiune de 1000psig. Dezavantajul acestei metode este dat de utilizarea catalizei omogene.

**Brevetul US9327271/2016**, descrie un procedeu de obținere a HMF din carbohidrați sau materii prime care conțin carbohidrați (fructoză, glucoză, inulină, sitop de porumb, amidon) cu randamente între 40-100%, pe catalizatori pe bază



26

de tantal. Catalizatorii sunt stabil în mediul apos, se pot separa ușor din mediul de reacție și se pot refolosi.  $T=60-300^{\circ}\text{C}$ . Catalizatorii sunt pe bază de hidroxid de tantal sau săruri de tantal cu alte metale (Ni, W, Ti, Yr, Cr, Mo, Al, Co, Pt, Pa, Ru, Va- în conc 0,1-50% față de compusul cu tantal), tratate cu acizi anorganici (acid sulfuric, fosforic, azotic etc), în concentrații 0,1-10 mol/l. Suportul pe care se depune poate fi zeolit, silice, alumina, titan, zirconie etc.

Procedeul prezintă dezavantajul legat de utilizarea metalelor grele.

**Brevetul US 4590283/1986** descrie un procedeu continuu de obținere a HMF, din fructoză pe un catalizator puternic acid, care conține grupări sulfonice (Amberlit 200, Lewatit SPC 108) . Fructoza se solubilizează într-un solvent aprotic polar puternic, (dimethylsulfoxid, dimetilformamida, N-metilpirolidona), iar soluția este trecută peste un strat de catalizator, la temperaturi de  $70-80^{\circ}\text{C}$ , în echicurent cu un solvent organic (metilisobutil cetonă, benyonitril, dimetoxietan) în care se extrage HMF format. Procedeul prezintă dezavantajul legat de utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni care se dezactivează rapid în prezența carbohidraților oligomeri.

**Brevetul US 9206148/2015** descrie un procedeu de obținere a HMF, pornind de la sirop de porumb, provenit din biomasă, pe catalizator macroporos Amberlyst 15 și în mediu de dioxan. Temperatura de lucru variază între  $80-150^{\circ}\text{C}$ , iar randamentul în HMF este de 79% raportat la conținutul de fructoză din materia primă. Procedeul prezintă dezavantajul legat de utilizarea rășinilor schimbătoare de ioni care se dezactivează rapid în prezența carbohidraților oligomeri.

**Brevetul 3118912/1964** descrie un proces de obținere a HMF din hexoze, în soluție apoasă, în prezența unui catalizator care conține ioni amoniu și sulfat/sulfid, la temperaturi între  $145-200^{\circ}\text{C}$ , cu un randament în HMF de maxim 30%. Reacția are loc la un pH 1,5-10. Procedeul prezintă dezavantajul randamentelor în HMF scăzute.

**Brevetul US 357878/ 2014** descrie un procedeu de obținere a HMF din carbohidrați cu un catalizator de tip acid Bronsted ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) și în prezența unui alcool (secundar, terțiar, arilic) ca și solvent, la temperaturi de



100°C- . Randamentele maxime în HMF au fost 40-60%. Dezavantajele acestei metode constau atât în catalizatorul omogen precum și selectivitatea scăzută.

**Brevetul WO 058859/2014**, descrie un procedeu de obținere a HMF din zaharuri derivate din bioamasă. Procedeu cuprinde etapele de reacție a unui C5 și/sau C6 conținând zahăr din reactantul derivat într-o soluție de reacție monofazică sau bifazică din apă și un co-solvent. Co-solventul poate fi beta-, gama-, delta-derivat, tetrahidrofuran (THF) derivat sau metiltetrahidrofuran (MTHF) derivat. Reacția are loc în prezența unui catalizator acid și un catalizator de deshidratare, astfel încât cel puțin o porțiune de glucoză sau fructoză prezentă în reactant este convertită la HMF. Dezavantajul acestei metode constă în selectivitatea scăzută a procedurii.

**Brevetul US 8642791/2011**, descrie un procedeu de obținere a hidroximetilfurfuralului din glucoză, în sistem bifazic, în prezența unui catalizator acid omogen Bronsted și un catalizator acid omogen Lewis . HMF este produs în faza apoasă și se extrage în faza organică. Dezavantajele acestei metode constau atât în catalizatorul omogen precum și selectivitatea scăzută.

**Brevetul CA 2893566/2009**, descrie un procedeu de obținere de esteri ai acizilor organici, ai 5-hidroximetilfurfural. HMF se obține prin reacția din fructoză sau glucoză cu un acid organic sau anhidrida acestuia, în prezența unei cantități catalitice sau sub-stoichiometrice de catalizator acid solid. Catalizatorii sunt eterogeni și pot fi folosiți într-un reactor cu pat fix cu flux continuu.

**Brevetul CN 104169263/ 2016**, descrie un procedeu pentru prepararea 5-hidroximetilfurfural (HMF), pornind de la o hexoză în mediu organic, solventul având un punct de fierbere mai mare de 200 ° C (la presiune standard). Aburul este alimentat într-un vasul de reacție, iar HMF este îndepărtat din reacție prin distilarea soluției apoase.

**Brevetul CN103788034/2014**, descrie un procedeu de obținere a hidroximetilfurfuralului pornind de la fructoza, glucoza sau zaharoza, în prezența catalizatorului acid solid  $\text{FeCl}_3$ . Mediul de reacție este un solvent dintre dimetilsulfoxid, n-butil alcool, alcool sec-butilic, ciclohexanol, 1,4-dioxan,



polietilen glicol 400. Dezavantajul acestei metode constă în realizarea procesului în cataliză omogenă.

**Brevetul CN104844543/2015**, descrie un procedeu de obținere a 5-hidroximetilfurfural, din fructoză, în prezența clorurii de colina, utilizând acid clorhidric drept catalizator și un agent de extracție organic pentru recuperarea produsului dorit. Dezavantajul acestei metode constă în realizarea procesului în cataliza omogena.

**Brevetul US 9238635/2016**, descrie un procedeu de obținere a HMF din fructoză, în mediul apos, în prezența de acizi carboxilici ( acid formic, acetic, lactic). Reacția are loc într-o autoclavă, la temperatura de 150°C, timp de 2-3h, în prezența He. Catalizatorii utilizați sunt: wolframata de zirconiu (ZrW), saruri de cesiu ale acidului fosfowolframic, oxidul de titan (TiO<sub>2</sub>), cărbune funcționalizat cu grupări SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, hidroxid de niobium (NbOH) sau cărbune funcționalizat cu grupări carboxilice), cele mai bune rezultate raportate la conversie și selectivitate au fost obținute pe catalizatorii cu suport de carbon. Dezavantajul acestei metode constă în cheltuielile ridicate cu purificarea HMF.

**Brevetul US 9278946/2016** descrie un proces de obținere a HMF, din mono-, di-, oligo- sau polizaharide, catalizat de derivați ai acidului boric, în cantități de 20% molar față de materia primă. Dezavantajul procesului constă în necesitatea degazării soluției inițiale sub vid, pentru îndepărtarea oxigenului și a apei reziduale. De asemenea procesul are loc în atmosferă inertă de azot.

**Brevetul US 0176838/2016**, descrie o metodă de obținere a HMF din materiale lignocelulozice. În prima etapă glucoza este enzimatic convertită la fructoză, care se deshidratează în prezența lichidelor ionice și a unui alt catalizator acid, cu formare de HMF, cu randament maxim de 58%. Dezavantajul acestei metode constă în cheltuielile ridicate cu solventul de reacție.

**Brevetul CN 102399203/2014**, descrie un procedeu de obținere a HMF din zaharide prin distilare reactivă, în lichide ionice și în prezența unui cocatalizator, la temperaturi între 120-180°C, timp de 10-60 minute. Dezavantajul metodelor provine de la utilizarea lichidelor ionice, care au un preț de cost ridicat și o solubilitate scăzută a celulozei în acestea (10-15%).



În realizarea procesului, una dintre problemele care se pun este selectarea catalizatorului acid care trebuie să aibă o activitate mărită pentru procesul de deshidratare și să-și mențină în prezența apei de reacție sau a solventului. Deși apa este cel mai accesibil solvent iar zaharurilor sunt solubile în aceasta, reacția în mediul apos are selectivitate scăzută în HMF, rezultând cantități mari de polimeri humici, iar în solvenți organici nepolari precum toluenul, zaharurile nu sunt solubile.

**Problema tehnică pe care o rezolvă invenția** constă în obținerea unui catalizator care să deshidrateze zaharurile din melasă la hidroximetilfurfural cu un randament ridicat.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate anterior prin aceea că la prepararea catalizatorului sunt utilizate tehnici care includ metode de preparare și un catalizator granulat cu impact redus asupra mediului fără a afecta activitatea catalitică.

Procedeul de obținere a catalizatorului de deshidratare a zaharurilor din melasă, conform invenției, elimină dezavantajele menționate prin aceea că acesta este preparat prin impregnare prin metoda umectării incipiente a suportului granulat de  $\text{ZnZSM5-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  având un raport masic  $\text{ZnZSM5} : \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0.25... 5:1, granulat în prezența de soluție apoasă 5...20%  $\text{HNO}_3$  la un raport masic pulberi de  $\text{ZnZSM5}$  și  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  : soluție apoasă de  $\text{HNO}_3$  de 1...3:1, cu alcoizi de Nb la o concentrație de 0.1...2 % Nb față de suportul granulat de  $\text{ZnZSM5-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  la o viteză volumetrică a alcoxidului de Nb de 0,2...1,4  $\text{h}^{-1}$ . Catalizatorul preparat este condiționat în curent de vapori de apă și mediu inert la 30...350 °C timp de 4...6 ore.

Catalizatorul obținut a fost testat la deshidratarea zaharurilor din melasă, în sistem monofazic discontinuu, într-un solvent puternic aprotic polar precum dimetilsulfoxidul, la presiune atmosferică și temperatura de 90°C...140°C la un raport masic zaharuri/catalizator 0.5...5/1. Metoda constă în următoarele etape: (i) hidroliza zaharozei, la temperaturi între 50-80°C, pe un catalizator acid heterogen precum rasiunile schimbatoare de ioni cationice puternic acide, care se poate îndepărta ușor din reacție prin filtrare; (ii) îndepărtarea apei din mediul de



reacție prin distilare in vid; (iii) Deshidratarea fructozei și glucozei, în mediu de solvent puternic aprotic polar precum dimetilsulfoxidul, pe catalizatorul obținut conform procedurii la temperaturi de 90-140°C, raport masic zaharuri/catalizator 0.5...5/1, timp de reacție 2-5h; (iv) Extracția HMF într-un solvent selectiv precum metil-isobutil cetona sau toluenul; (v) Îndepărtarea solventului prin distilare.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- a. Catalizatorul pe baza de Nb și ZnZSM-5 utilizat nu ridică probleme de poluare a mediului atât la preparare cât și după epuizarea acestuia.
- b. Metoda de depunere a metalelor active pe suportul catalitic presupune umectarea incipientă a suportului catalitic granulat cu precursorul catalitic utilizând cantități reduse de precursor care este înglobat în catalizator, astfel ca din proces nu rezultă ape încărcate cu metale grele sau produse secundare toxice.
- c. Procesul de deshidratare a zaharurilor pe acest catalizator, în solvent aprotic polar, decurge cu o selectivitate mărită și randament mare în HMF.
- d. Este valorificat un produs secundar respectiv melasa, rezultată dintr-un proces industrial.

Se da în continuare un **exemplu** de realizare a invenției:

Se introduc 50g zeolit ZnZSM-5 sub formă de pulbere și 60 g alumina hidratată în formă pulverulentă într-un malaxor orizontal și se omogenizează pe o perioadă de 30 min. Se dozează 43 mL soluție 11% HNO<sub>3</sub> pe o durată de 2 ore. Amestecul a fost apoi granulat prin extrudare într-un extruder manual cu duze de 1 mm, uscat la 105°C timp de 12 ore, calcinat la 550 °C timp de 5 ore, după care marunțit la o dimensiune medie de 1 mm. Suportul granulat astfel preparat, este impregnat cu 4g de etoxid de Nb la o viteză volumetrică a etoxidului de Nb de 0,5 h<sup>-1</sup>, introdus într-un rector tubular și tratat cu vapori de apă în curent de azot la un gradient de temperatură de 10 °C/min și apoi pe un palier de temperatură de 350 °C timp de 4 ore. Catalizatorul obținut a fost testat în procesul de deshidratare a zaharurilor din melasă, în sistem discontinuu utilizând un solvent aprotic polar, dimetilsulfoxidul. Melasa cu un conținut de zaharuri de aproximativ 40%, se



încălzește la 70°C și se lasă timp de o oră pentru hidroliza zaharozei, în prezența unui catalizator acid de tip Amberlyst 15 care se îndepărtează prin filtrare. Se elimină apa prin distilare in vid. Melasa hidrolizata se solubilizeaza în dimetilsulfoxid la o concentratie de 30%, se adauga catalizatorul la un raport masic melasa : catalizator de 3:1, se regleaza temperatura la 120°C iar timpul de reactie a fost de 3h. Catalizatorul se îndepărtează prin filtrare, iar HMF se recuperează din masa de reacție prin extracția în metil-izobutil cetonă, care ulterior se distilă. Randamentul în HMF a fost de 53,5% față de conținutul de zaharuri din melasă.





**REVENDICARI**

1. Procedeu de obtinere a unui catalizator pentru deshidratarea melasei in prezenta unui solvent aprotic polar, **caracterizat prin aceea ca**, se realizeaza prin impregnare prin metoda umectarii incipiente a suportului granulat de ZnZSM5- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> având un raport masic ZnZSM5 :  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0.25... 5:1, granulat in prezenta de solutie apoasa 5...20% HNO<sub>3</sub> la un raport masic pulberi de ZnZSM5 si  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : solutie apoasa de HNO<sub>3</sub> de 1...3:1, cu alcoxizi de Nb la o concentratie de 0.1...2 % Nb fata de suportul granulat de ZnZSM5- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la o viteza volumara a alcoxidului de Nb de 0,2... 1,4 h<sup>-1</sup>.
2. Procedeu conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca**, catalizatorul astfel preparat este conditionat in curent de vapori de apa si mediu inert la 30...350 °C, timp de 4...6 ore

