



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 102016031027-0 A2**

(22) **Data do Depósito:** 30/12/2016

(43) **Data da Publicação:** 17/07/2018



* B R 1 0 2 0 1 6 0 3 1 0 2 7 A

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA

(51) Int. Cl.: B01J 31/02; C07D 307/50

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) Inventor(es): ROBERTO FERNANDO DE SOUZA; MICHÈLE OBERSON DE SOUZA; FERNANDA COLPO DE MELO

(57) Resumo: A presente patente diz respeito ao uso de um líquido iônico insolúvel em água, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio de fórmula química $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ chamado C10MI.CF₃SO₃, como composto do meio reacional onde são desenvolvidas as reações de conversão de açúcares, reações catalisadas por compostos ácidos. É formado de um cátion, o 1-decil-3-metilimidazólio (C10MI⁺) e de um ânion o trifluorometanossulfonato (CF₃SO₃⁻). O líquido iônico, na presença de soluções aquosas, que solubilizam os açúcares e o HMF, forma um sistema bifásico. Esse, sob agitação, se torna em uma emulsão e nas interfaces das esferas da emulsão ocorrem as reações catalíticas que convertem os açúcares em HMF. Ao final da reação, após a parada da agitação as duas fases se reformam, o que permite por simples decantação separar o HMF do líquido iônico. O líquido iônico pode ser assim reciclado e o HMF em solução aquosa e ser diretamente submetido às reações subsequentes. O uso do líquido iônico C10MI.CF₃SO₃ permite desenvolver um processo mais econômico e sustentável para a produção de HMF a partir da biomassa sem precisar do uso de solve(...)

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA

Campo da Invenção

[001] A presente patente diz respeito ao uso de um líquido iônico insolúvel em água, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio de fórmula química $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ chamado $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$, como composto do meio reacional onde são desenvolvidas as reações de conversão de açúcares, reações catalisadas por compostos ácidos. É formado de um cátion, o 1-decil-3-metilimidazólio (C_{10}MI^+) e de um ânion o trifluorometanossulfonato (CF_3SO_3^-). O líquido iônico, na presença de soluções aquosas, que solubilizam os açúcares e o HMF, forma um sistema bifásico. Esse, sob agitação, se torna em uma emulsão e nas interfaces das esferas da emulsão ocorrem as reações catalíticas que convertem os açúcares em HMF. Ao final da reação, após a parada da agitação as duas fases se reformam, o que permite por simples decantação separar o HMF do líquido iônico. O líquido iônico pode ser assim reciclado e o HMF em solução aquosa e ser diretamente submetido às reações subsequentes. O uso do líquido iônico $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$ permite desenvolver um processo mais econômico e sustentável para a produção de HMF a partir da biomassa sem precisar do uso de solventes orgânicos para separar o HMF do meio reacional.

Descrição do estado da técnica

[002] Desde o final do século XX vem se expandindo o interesse na utilização de matérias-primas provenientes de fontes renováveis para a produção de diversos produtos de interesse tecnológico. A substituição do petróleo como fonte de insumos e energia tornou-se um objetivo de grande importância, sobretudo num contexto de obtenção de sustentabilidade. Esta substituição vem acontecendo gradativamente no setor da indústria

petroquímica, considerando interesses econômicos, sociais e disponibilidade de tecnologias adequadas.

[003] A produção do HMF utilizando como material de partida açúcares naturais, e, portanto, renováveis, é um processo de elevado potencial que permite transformar biomassa em compostos químicos base de novas plataformas para a indústria da química fina, da indústria farmacêutica e para a produção de materiais poliméricos. A obtenção do HMF ocorre através da conversão de carboidratos, como a frutose, glicose, sacarose e, de maneira mais ousada, da celulose. Posteriormente o HMF submetido a uma oxidação catalítica pode gerar o ácido 2,5-furanodicarboxílico, doravante denominado simplesmente por FDCA, potencial monômero substitutivo do ácido tereftálico para a produção do poli(etilenotereftalato), PET.

[004] Os processos atualmente utilizados para produzir o HMF envolvem o uso de catalisadores ácidos para promover a desidratação de substratos como a frutose. Esses processos enfrentam diversos desafios, principalmente associados à formação de subprodutos originários de diversas reações paralelas como ilustrado no esquema a seguir. Uns desses produtos secundários são o ácido levulínico e o ácido fórmico que são formados pela hidratação do HMF. Os produtos de polimerização dos ácidos húmicos igualmente afetam os rendimentos das reações de obtenção de HMF.

[005] Diversas invenções que descrevem o uso da glicose para a produção do HMF, relatam um baixo rendimento e uma elevada produção de subprodutos. Esses resultados são relacionados ao fato que a glicose deve ser primeiramente isomerizada em frutose para, só então, ser desidratada no produto final desejado. A complexidade desse processo favorece a formação de grande quantidade de subprodutos.

[006] Encontram-se descrições de diversos processos de conversão de carboidratos a HMF, mas dentre deles, poucos apresentam resultados com alto rendimento e seletividade.

[007] A utilização de líquidos iônicos na desidratação de açúcares abriu uma linha extremamente atrativa, pois os mesmos são descritos como importantes para evitar a decomposição do HMF obtido no sistema reacional.

[008] A seguir serão apresentados exemplos de processos nos quais foram empregados LIs. O estudo desenvolvido por Xinhua Qi e colaboradores descreve um processo de produção de HMF a partir da glicose utilizando diferentes líquidos iônicos em água, empregando ZrO_2 , como catalisador. É sugerido que a adição da água em diferentes proporções (10-50% em massa) no cloreto de 1,3-dialquilimidazólio promove a formação do HMF com rendimento 53% em 10 minutos a 200 °C (Bioresource Technology, 109, 224–228, 2012). Zhang e colaboradores (US 2009/0313889) descrevem um sistema bifásico THF – líquido iônico. Neste processo a frutose é solubilizada no cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, $C_4MI.Cl$, e o catalisador utilizado é um sal de tungstênio. A 50 °C e para um tempo reacional que varia de 3 a 6 horas, um rendimento de 65% em HMF é obtido. Na patente US8314260, é descrito que o uso de uma mistura de dois líquidos iônicos, o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM) e o di(trifluorometanossulfono)imida de 3-metilimidazólio (HMIM), junto com o ácido propiônico e $CrCl_2$, mantida a 100 °C durante 3 horas leva a rendimentos de 40% em HMF partindo de frutose e 3% partindo de glicose. A desidratação de carboidratos também foi estudada por Zhao e colaboradores (US2010/0317879) usando diferentes haletos metálicos ($CuCl$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $MoCl_3$, $FeCl_3$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CrCl_2$, $CrCl_3$, VCl_3 , $AlCl_3$, $MnCl_3$, $PdCl_2$, $PtCl_2$, $PtCl_4$, $RuCl_3$, $RhCl_3$) como catalisadores dissolvidos em líquido iônico do tipo cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIM.Cl) em temperaturas de 80-140 °C durante 3 horas. Estes sistemas chegam a apresentar rendimentos superiores a 85% em HMF quando se usa frutose como material de partida e 68% a partir de glicose e inclusive o rendimento pode chegar a 50% quando se parte de celulose. Dentre os catalisadores usados $CrCl_2$, foi o composto que apresentou os melhores resultados de conversão. Changzhi e colaboradores (Carbohydrate Research, 345, 1846–1850, 2010) estudaram o sistema constituído pelo cloreto

de 1-butil-3-metilimidazólio ($C_4MI.Cl$) e 9% (mol) de ácido clorídrico, que mantido a $80^\circ C$ durante 8 minutos levou a uma produção do HMF com 97% de rendimento partindo de frutose.

[009] Em relação aos processos existentes que envolvem o uso de LI, é mencionado a necessidade do emprego de quantidades expressivas de solventes orgânicos como o diclorometano (CH_2Cl_2), dimetilsulfóxido (DMSO), metilisobutilcetona (MIBK) e/ou acetato de etila para extrair o HMF do meio reacional. Esse uso de solvente orgânico acaba constituindo uma barreira significativa para eventuais aplicações industriais, tanto pelo custo adicional dessa etapa quanto pelo impacto ambiental. Um exemplo de tal procedimento é ilustrado na patente EP2012066125, para obter HMF após a reação de conversão do açúcar, que sugere a utilização de metilisobutiléter, MTBE, a baixas temperaturas, tipicamente $-30^\circ C$, situação na qual o HMF precipita. Em seguida, HMF é lavado com pentano, depois filtrado e seco, levando a um rendimento isolado de 99%.

[010] Recentemente, Qu e colaboradores descrevem o uso de LIs como catalisador e o DMSO como solvente no processo de obtenção do HMF através da conversão dos dissacarídeos sacarose e celobiose. Entre os LIs testados o tetrafluoroborato de 1-hidroxietil-3-metilimidazólio ($AEMI.BF_4$) foi o que apresentou a maior atividade catalítica e rendimento de 68,7% em HMF a partir da sacarose após 6 horas, a $160^\circ C$. Modificando o material de partida para a celobiose e mantendo as condições reacionais, o rendimento em HMF foi de 24,7%. Nesse estudo os autores consideram que o HMF exibiu boa estabilidade neste meio reacional, dificultando a sua decomposição (Scientific Reports, 6:26067, 2016).

[011] Nesse contexto o objeto desta tecnologia reside na utilização de um LI insolúvel em água, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($C_{10}MI.CF_3SO_3$). Dessa forma, conforme ilustrado pela Figura 1, o meio reacional formado desse LI, de uma solução aquosa de açúcar e de um catalisador ácido, podendo ser ácido mineral ou sal ácido, forma um

sistema bifásico. Durante a reação de conversão dos açúcares que é conduzida sob agitação, se forma uma emulsão. Ao final da reação, com a agitação suspensa, se obtém diretamente a separação do HMF na fase aquosa por simples decantação, evitando assim o uso de qualquer solvente orgânico para isolar o HMF. Adicionalmente, o LI pode ser reciclado e usado para outra reação. Entende-se que o uso de um LI insolúvel em água resolve três aspectos fundamentais para a realização da conversão de açúcares em escala industrial: i) empregar um LI insolúvel em água evita o uso de solventes orgânicos para separar o HMF do meio reacional. No processo descrito nessa invenção; ii) o HMF encontra-se na fase aquosa e assim, pode ser diretamente submetido a sua posterior oxidação para produzir o ácido 2,5-furanodicarboxílico, FDCA, monômero potencial substitutivo do ácido tereftálico na produção do poli(etilenotereftalato), PET; iii) sendo a reciclagem do LI possível, o custo operacional do processo relacionado ao uso de LI é extremamente diminuído e viabiliza o desenvolvimento do processo industrialmente.

[012] Não foram encontrados no estado da técnica documentos a respeito da conversão de açúcares em HMF e seus derivados que empregam líquidos iônicos insolúveis em água. Para efeitos de comparação e comprovação da novidade desta patente de invenção, serão apresentados a seguir processos alternativos.

[013] A invenção US 4740605 descreve a produção de HMF pela desidratação de carboidratos em solução aquosa catalisada com ácido oxálico a 140 °C partindo de uma solução de frutose. O HMF produzido na mistura reacional foi separado utilizando um método de separação em colunas cromatográficas, sendo a solução aquosa o eluente e a coluna preenchida por diversos materiais, tais como, resinas fortemente ácidas, altamente reticuladas, macroporosas a base de ácido poliestireno sulfônico trocadoras catiônicas, macroporosas a base de poliacrilato trocadoras catiônica ou fracamente reticulada. O rendimento isolado em HMF é de 55%.

[014] A patente US 2009/0030215, descreve o uso um sistema bifásico formado de um solvente orgânico imiscível em água, uma solução aquosa de frutose (30 a 36%) e um ácido inorgânico (H_2SO_4), que leva à produção de HMF com rendimento acima de 60%. O conjunto, em um reator de fluxo contínuo, é aquecido em temperaturas superiores a 260 °C a elevadas pressões (150 a 1200 psig). No final do processo, as fases aquosa e orgânica são separadas para obter HMF, sendo que o HMF se forma em ambas fases.

[015] O depósito de patente brasileiro BR102013011897-4 A2 descreve um processo que emprega nanopartículas de zircônia com superfície funcionalizadas a partir da ancoragem de dois LIs distintos, o 1-tri-etoxi-silil propil-3-metil imidazólio hidrogeno sulfato e o 1-tri-etoxi-silil propil-3-metil imidazólio hidrogeno triflato. A reação de desidratação da frutose é desenvolvida no solvente orgânico, o dimetilsulfóxido (DMSO). O melhor resultado obtido foi 49% de rendimento em HMF para uma temperatura reacional de 110 °C e um tempo de 10 min. Para tempos maiores de reação, os rendimentos diminuem levando à formação de produtos secundários. Essa patente descreve o uso de dois LIs ancorados em óxido de zircônio, portanto difere da presente reivindicação que descreve o uso de um LI insolúvel em água para obter um sistema bifásico.

[016] Por todas as características do processo reivindicado, o uso de um LI insolúvel em água para formar um sistema bifásico com uma fase aquosa, apresenta diversas vantagens dentre elas a de simplicidade do processo em comparação com os existentes. Consequentemente, vista todas essas vantagens o objeto dessa invenção tem grande potencial para uma aplicação industrial. O uso de um líquido iônico insolúvel em água para a conversão de açúcares em HMF e seus derivados nunca foi reivindicado. Assim, a presente invenção reúne as condições necessárias para obter o privilégio pleiteado.

Descrição detalhada da invenção

[017] A presente invenção descreve um processo de preparação seletiva do HMF através da conversão de açúcares. Esta invenção apresenta um processo no qual não se utiliza solventes orgânicos, reduzindo os custos e resíduos poluentes.

[018] A invenção descreve um processo de obtenção de HMF com alto rendimento, acima de 90% mol em condições nas quais ocorre a conversão total do material de partida, utilizando como catalisador o ácido clorídrico (HCl) e o cloreto de alumínio (AlCl_3) e como meio reacional um líquido iônico, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio ($\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$), um composto insolúvel em água.

[019] A invenção se refere à conversão da frutose, glicose ou sacarose em solução aquosa que é colocada em contato com o líquido iônico e o catalisador em temperaturas próximas a 100 °C em um reator em que a temperatura e agitação são mantidas constantes durante o processo.

[020] Após a etapa de conversão do açúcar, o HMF solúvel em água, através de uma simples decantação, é separado diretamente do líquido iônico o que permite a reutilização do líquido iônico em um processo contínuo. O desempenho do processo objeto da invenção depende da proporção entre o líquido iônico e o material de partida a ser desidratado, da temperatura, da natureza do ácido e do tempo de reação.

[021] Melhor entendimento quanto à reação desenvolvida, objeto da presente patente, pode ser obtido pela análise do desempenho do sistema em diferentes condições, como mostram os exemplos abaixo.

EXEMPLO 1

[022] O sistema reacional de desidratação da frutose é composto por um reator de vidro de 100 mL com agitação magnética e aquecimento controlado visando manter a temperatura no valor escolhido.

[023] Neste exemplo, uma solução de 5 a 10%-massa de frutose, é adicionada em 4g de trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio

(C₁₀MI.CF₃SO₃). Em seguida, adiciona-se 10%-massa de HCl em relação à massa de frutose, sob agitação a uma temperatura de 70-140 °C. Após 1 hora de reação, é obtido HMF com um rendimento de 90%-mol e conversão de 100 %-mol da frutose.

EXEMPLO 2

[024] Procedimento conforme o exemplo 1, para o qual HCl é substituído por AlCl₃. O rendimento obtido, em HMF, é de 73%-mol e conversão de 100%-mol, após 2 horas de reação.

EXEMPLO 3

[025] Procedimento conforme o exemplo 1 e variação da concentração da frutose conforme o exemplo 1, de 15 a 20%-massa em relação à massa de frutose. O rendimento obtido em HMF é de 70%-mol e conversão de 83%-mol, após 1 hora de reação.

EXEMPLO 4

[026] Procedimentos conforme o exemplo 2. O rendimento obtido, em HMF, é de 65%-mol e conversão de 100%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 5

[027] Procedimento conforme o exemplo 1 e variação da concentração de HCl de 10 a 20%-massa em relação à massa de frutose. O rendimento obtido, em HMF, é de 77 a 90%-mol e conversão de 100%-mol, a partir de 1 horas de reação.

EXEMPLO 6

[028] Procedimento conforme o exemplo 1 e variação da concentração da concentração de AlCl₃ de 10 a 20%-massa em relação à massa de frutose. O rendimento obtido, em HMF, é de 65 a 82%-mol e conversão de 100%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 7

[029] Procedimento conforme o exemplo 1 substituindo frutose por glicose e a temperatura de 90 a 160°C. O rendimento obtido, em HMF, é de 16%-mol a partir de 1 hora e a conversão da glicose é de 72%-mol.

EXEMPLO 8

[030] Procedimento conforme o exemplo 7 para o qual HCl é substituído por AlCl_3 . O rendimento obtido, em HMF, é de 57%-mol e conversão de 100%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 9

[031] Procedimento conforme o exemplo 8 e variação da concentração da glicose de 15 a 20%-massa em relação à massa de glicose. O rendimento obtido em HMF é de 32%-mol e conversão de 100%-mol, após 1 hora de reação.

EXEMPLO 10

[032] Procedimento conforme o exemplo 7 e variação da concentração de HCl de 10 a 20%-massa em relação à massa de glicose. O rendimento obtido, em HMF, é de 28%-mol e conversão de 85%-mol, a partir de 1 hora de reação.

EXEMPLO 11

[033] Procedimento conforme o exemplo 8 e variação da concentração AlCl_3 de 10 a 20%-massa em relação à massa de glicose. O rendimento obtido, em HMF, é de 51%-mol e conversão de 100%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 12

[034] Procedimento conforme o exemplo 1 substituindo frutose por sacarose e a uma temperatura de 90 a 160°C. O rendimento obtido, em HMF, é de 57%-mol a partir de 1 hora e a conversão da sacarose é de 69%-mol.

EXEMPLO 13

[035] Procedimento conforme o exemplo 12, para o qual HCl é substituído por AlCl_3 . O rendimento obtido, em HMF, é de 56%-mol e conversão de 81%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 14

[036] Procedimento conforme o exemplo 12 e variação da concentração da sacarose de 15 a 20%-massa em relação à massa de sacarose. O

rendimento obtido em HMF é de 66%-mol e conversão de 75%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 15

[037] Procedimento conforme o exemplo 12 e variação da concentração de HCl de 10 a 20%-massa em relação à massa de sacarose. O rendimento obtido, em HMF, é de 68%-mol e conversão de 68%-mol, a partir de 2 horas de reação. Há formação do 3,9% de ácido levulínico (AL) e 11,4% de ácido fórmico (AF). Após 4 horas a quantidade de AL aumenta para 10,7% e a quantidade de AF aumenta para 22,1%.

EXEMPLO 16

[038] Procedimento conforme o exemplo 13 e variação da concentração de AlCl_3 de 10 a 20%-massa em relação à massa de sacarose. O rendimento obtido, em HMF, é de 60%-mol e conversão de 93%-mol, a partir de 2 horas de reação.

EXEMPLO 17

Extração do HMF

[039] Após realização do procedimento conforme exemplo 1, 10 mL de água é adicionada ao sistema sob agitação e temperatura ambiente. Após decantação a temperatura ambiente, é observada a separação das duas fases, o líquido iônico e a fase aquosa contendo o HMF. A partir da análise da fase aquosa são obtidos um rendimento em HMF de 90%-mol e uma conversão de 100 %-mol da frutose.

EXEMPLO 18

Reuso do líquido iônico

[040] O procedimento conforme exemplo 1 é efetuado 3 vezes sendo que o líquido iônico empregado é reciclado, *i.e.*, obtido o mesmo líquido iônico para as três reações, obtido após decantação conforme exemplo 17. São obtidos um rendimento em HMF de 80%-mol e uma conversão de 100 %-mol da frutose.

Reivindicações

1. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, caracterizado por** produzir HMF e seus derivados no qual o material de partida é introduzido como solução aquosa de açúcares, o catalisador é um composto ácido, o meio reacional é composto de um líquido iônico insolúvel em água, a temperatura de reação se situa na faixa 0 °C até 180 °C, a pressão é atmosférica e o tempo de reação se situa entre 1 e 10 horas.
2. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por** compreender derivados do HMF, tais como o ácido levulínico e o ácido fórmico.
3. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por** utilizar uma solução aquosa de frutose ou glicose ou sacarose, ou misturas dessas, oriundos da desidratação de sacarídeos (pentose, ou hexose, ou mistura destas, ou dímero) e polissacarídeos (oligômero, ou polímero ou copolímero de hexoses).
4. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 3, caracterizado por** compreender uma mistura reacional de um líquido iônico insolúvel em água, de

fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ ou a base de cátion orgânico piridínio com os grupamentos substituintes 1-decil-3-metil, 1-decil-3-etil, 1-decil-3-propil, 1-decil-3-butil, 1-docil-3-metil, 1-docil-3-etil, 1-docil-3-propil, 1-docil-3-butil ou cátion imidazólio com os grupamentos substituintes 1-decil-3-metil, 1-decil-3-etil, 1-decil-3-propil, 1-decil-3-butil, 1-docil-3-metil, 1-docil-3-etil, 1-docil-3-propil, 1-docil-3-butil e ânion inorgânico, com os grupamentos substituintes cloreto, brometo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, bis(trifluorometano-sulfonil, trifluorometanossulfonato.

5. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 4, caracterizado por** utilizar como ácido mineral HCl , AlCl_3 , H_2SO_4 , H_3BO_3 , HNO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_2 , H_2SO_5 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$, H_2S , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HClO_4 , HClO , HClO_2 , HClO_3 , HNO , HNO_2 , HNO_4 , H_2CO_2 , H_2CO_3 , H_2CO , H_2CO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH , H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3PO_2 , H_3PO_5 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3P , HBr , HBrO_2 , HBrO_3 , HBrO , HIO , HIO_2 , HIO_3 , HIO_4 , HI , HFO_2 , HFO_3 , HFO , HFO_4 , HF , H_2CrO_4 , H_2CrO_3 , H_2CrO_2 , H_2CrO_5 , H_2Se , H_2SeO_4 , H_2SeO_3 , HN_3 , H_3BO_3 , H_2MoO_4 , H_4XeO_6 , H_2SiF_6 , H_6TeO_6 , H_2TeO_3 , H_2WO_4 , H_2XeO_4 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, HCOOH , $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, HMnO_4 , H_2MnO_4 , HSbO_3 , H_3SbO_3 , H_2SiO_3 , H_2TiO_3 , HTcO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, H_2SnO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$, $\text{H}_3[\text{F}_3(\text{CN})_6]$, HCNO , H_2SiO_2 , HCN , HSCN , H_2UO_4 , $\text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$, ou ácidos orgânicos, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{HC}_4\text{H}_8\text{NO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, $\text{HC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$, $\text{HC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3$, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, $\text{HC}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}_6$, HC_2COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$, $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_3$, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, $\text{C}_{76}\text{H}_{53}\text{O}_{46}$, $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$, $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$, $\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_5$, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4$, CH_3COOH .
6. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES**

UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 5, caracterizado por adicionar água ao sistema bifásico para extrair o HMF ou seus derivados do líquido iônico insolúvel em água.

7. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 6, caracterizado por** opcionalmente separar o HMF da mistura reacional e esse poder ser reciclado e reutilizado em reação posterior.
8. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 7, caracterizado por** a fase aquosa contendo HMF ou seus derivados ser submetida opcionalmente a uma reação de oxidação para produzir o ácido 2,5-furanodicarboxílico.
9. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 8, caracterizado por** a fase aquosa contendo derivados de HMF ser submetida opcionalmente à uma reação de hidrogenação para produzir gama-valerolactona.
10. **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA, de acordo com as reivindicações 1 - 9, caracterizado por** a fase aquosa contendo derivados de HMF opcionalmente ser submetida à uma reação de oxidação para produzir CO₂.

Resumo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF) E SEUS DERIVADOS A PARTIR DA CONVERSÃO DE AÇÚCARES UTILIZANDO UM LÍQUIDO IÔNICO INSOLÚVEL EM ÁGUA

A presente patente diz respeito ao uso de um líquido iônico insolúvel em água, o trifluorometanossulfonato de 1-decil-3-metilimidazólio de fórmula química $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3\text{CF}_3\text{SO}_3$ chamado $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$, como composto do meio reacional onde são desenvolvidas as reações de conversão de açúcares, reações catalisadas por compostos ácidos. É formado de um cátion, o 1-decil-3-metilimidazólio (C_{10}MI^+) e de um ânion o trifluorometanossulfonato (CF_3SO_3^-). O líquido iônico, na presença de soluções aquosas, que solubilizam os açúcares e o HMF, forma um sistema bifásico. Esse, sob agitação, se torna em uma emulsão e nas interfaces das esferas da emulsão ocorrem as reações catalíticas que convertem os açúcares em HMF. Ao final da reação, após a parada da agitação as duas fases se reformam, o que permite por simples decantação separar o HMF do líquido iônico. O líquido iônico pode ser assim reciclado e o HMF em solução aquosa e ser diretamente submetido às reações subsequentes. O uso do líquido iônico $\text{C}_{10}\text{MI}.\text{CF}_3\text{SO}_3$ permite desenvolver um processo mais econômico e sustentável para a produção de HMF a partir da biomassa sem precisar do uso de solventes orgânicos para separar o HMF do meio reacional.