

Synthesebausteine aus nachwachsenden Rohstoffen

-Kontinuierliche Herstellung von
5-Hydroxymethylfurfural-

Annegret Stark

AZ 081610

Institut für Technische Chemie und Umweltchemie
Friedrich Schiller Universität Jena



seit 1558



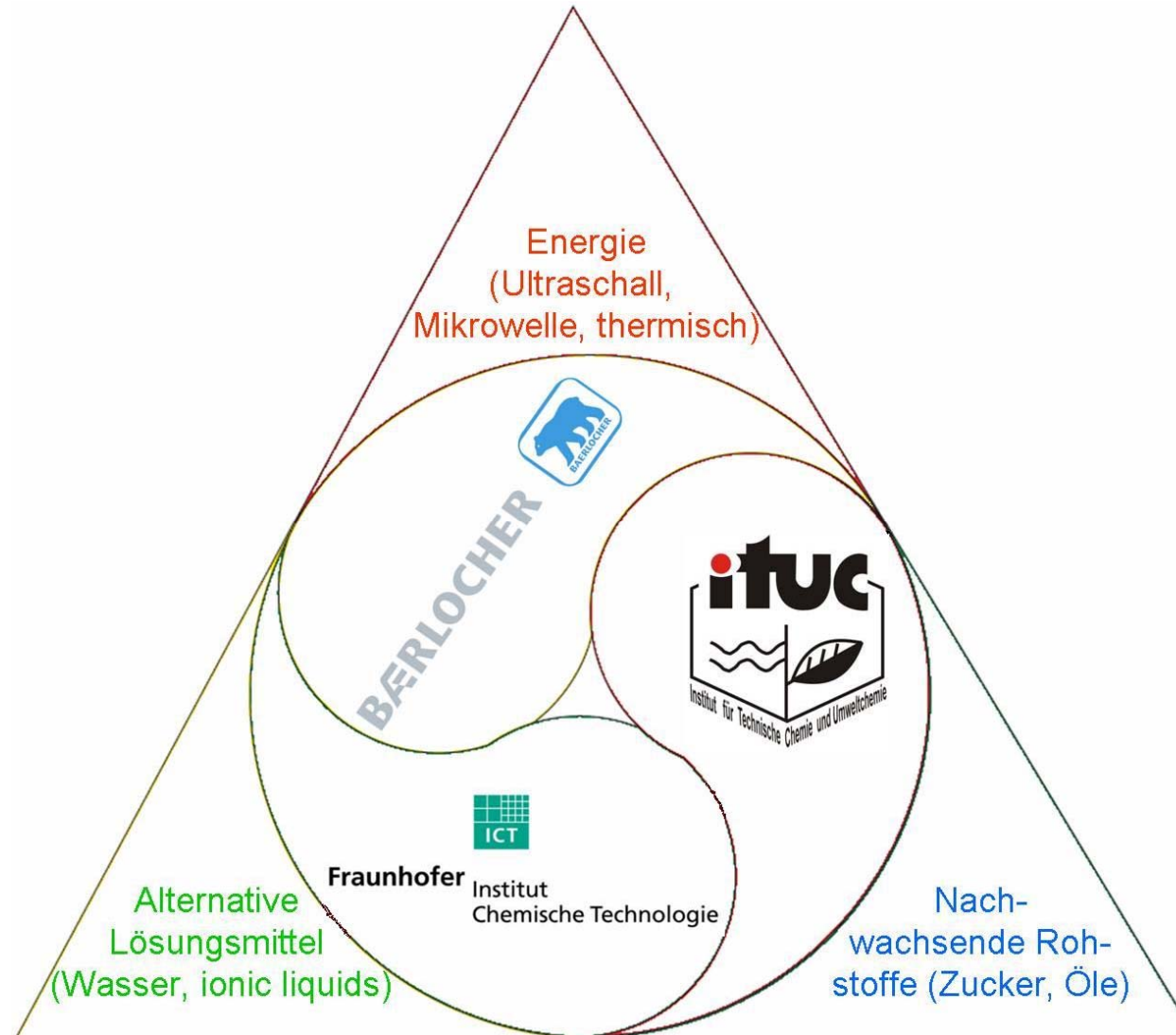
Introduction

Process R&D

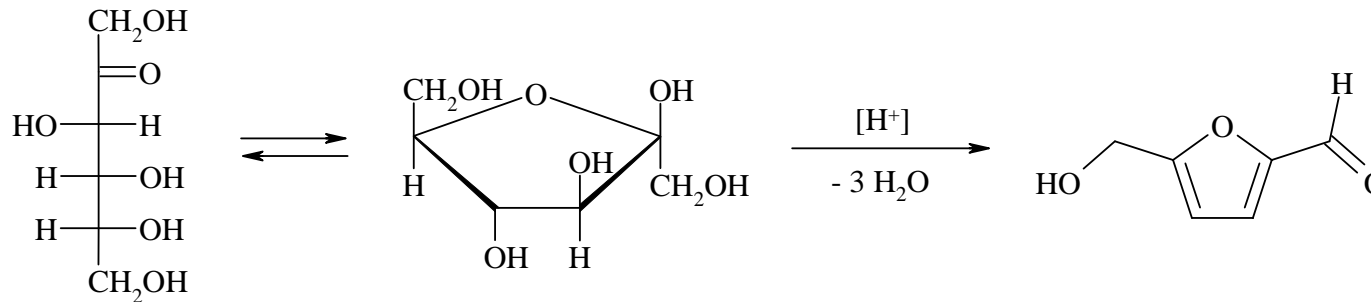
Market

Conclusions

Synthesebausteine aus nachwachsenden Rohstoffen



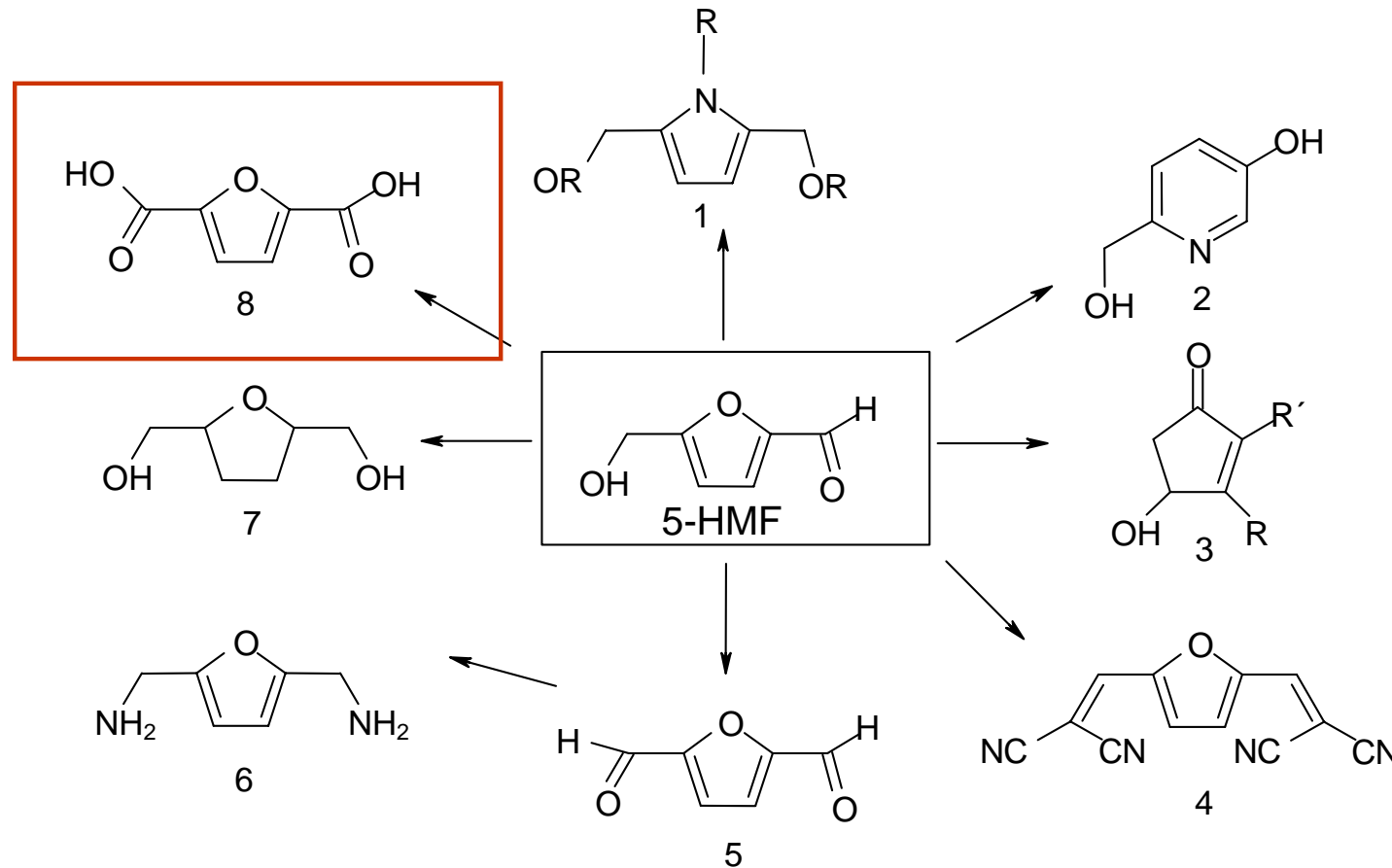
Kondensation von Fructose zu 5-Hydroxymethylfurfural



5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF)

- Gelbe Kristalle, mp. 28 °C
- Hohe Gewinnspanne: 6000 €/kg ($\geq 99 \%$, Sigma-Aldrich, 2008)
- Hoher Funktionalisierungsgrad: viele Anwendungsbereiche (theoretisch) denkbar
 - Plattformchemikalie (Polymere, Weichmacher, Schmiermittel, Additive, ...)

5-HMF als Plattformchemikalie



1: 2,5-disubstituierte Pyrrole
 2: Hydroxymethylpyridinoll
 3: Hydroxycyclopentenone
 4: 2,5-Bis(vinyldicyano)furan

5: 2,5-Furandicarbaldehyd
 6: 2,5-Bis(aminomethyl)furan
 7: 2,5-Bis(hydroxymethyl)tetrahydrofuran
 8: 2,5-Furandicarbonsäure



State of the Art (Technisches Verfahren)

- Reaktion in wässriger Lösung (H_2SO_4) bei $\text{pH} = 1.8$, 2 h, 150 °C, Druckrührreaktor [1]
- **Produkttrennung / Aufreinigung:**
 - Fällung des Katalysators durch Zugabe einer Base
 - Ionenaustauscher
 - Kristallisation
- **Ausbeute: 40-50 %, Umsatz: 90 %**

Beispiele aus der Literatur

Katalysatoren:

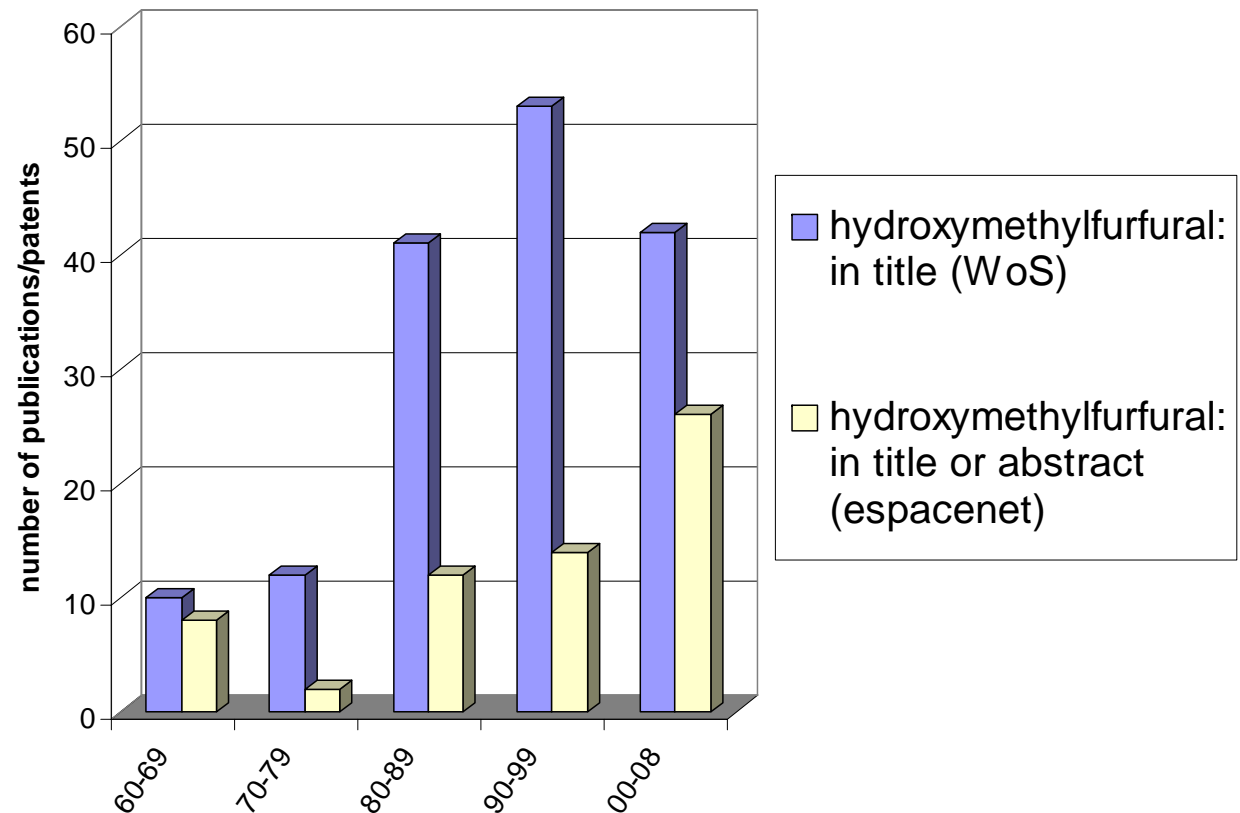
- Brønsted-Säuren
- Homogene Übergangsmetallkomplexe
- Heterogenkatalysatoren

Lösungsmittel:

- Wasser
- DMSO
- Gemischte organische LM
- Sub-/Superkritische Fluide
- Ionische Flüssigkeiten

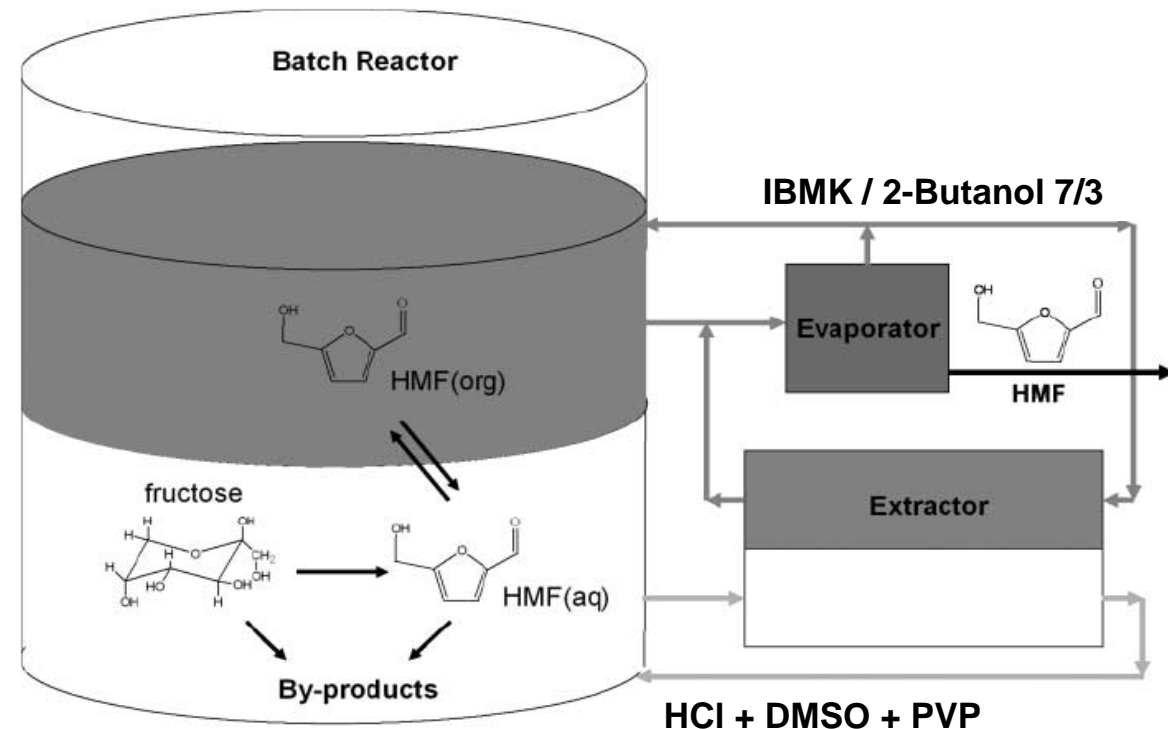
→ Keine effizienten Methoden zur Produkttrennung!

B.F.M. Kuster, Carbo. Res. 54 (1977) 165; Y. Román-Leshkov et al., Science 312 (2006) 1933; M. Bicker et al., Green Chem. 5 (2004) 280; M. Watanabe et al., Carbo. Res. 340 (2005) 1925; C. Carlini et al., Appl. Catal. A 275 (2004) 111; H. Zhao et al., Science 316 (2007) 1597; L. Rigal et al., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20 (1981) 719; G.A. Halliday et al., Org. Lett. 5 (2003) 2003; Y. Román-Leshkov et al., Science 312 (2006) 1933; C. Moreau et al., Appl. Catal. A 145 (1996) 211; R.M. Musau, Biomass 13 (1987) 67; B.M.F. Kuster, Starch/Stärke 42 (1990) 314; M.J.J. Anatal et al., Carbo. Res. 199 (1990) 91; Südzucker AG, patent 87100311.7 (1987); Avantium Int. B.V., patent WO 2007/104515 A1



Kontinuierliches Verfahren

0.25 M HCl,
30 wt.% aq. Fructoselsg.
7:3 (8:2 aq.HCl:DMSO):
Poly(1-vinyl-2-
pyrrolidinon)

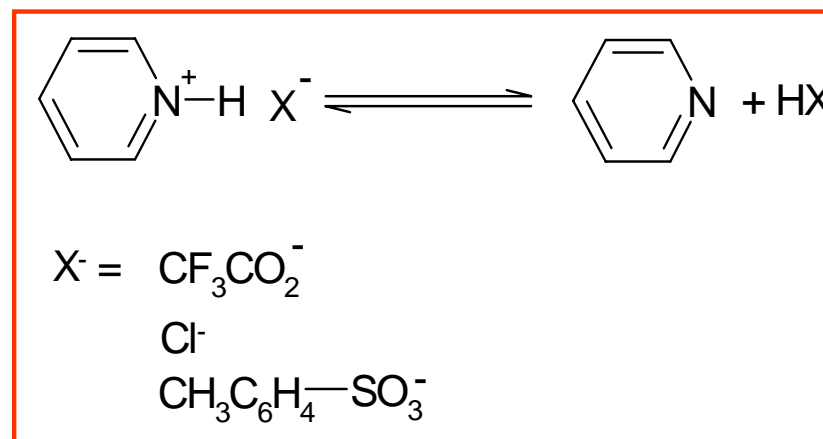


- **Ausbeute: 70 % (180 °C, > 3 min.)**
- **Höhere Fruktosekonzentrationen führen zu Bildung von Nebenprodukten (Polymere, Humine)**
- **Aber: Sehr komplexes Lösungsmittelsystem**

Ionische Flüssigkeiten in der Herstellung von 5-HMF

Fructose

- $[C_4mim][BF_4]$ oder $[C_4mim][PF_6]$, Amberlyst
- $[HPy]Cl$, $[Hmim]Cl$ oder andere Brønsted-sauere ILs
 - $T = 90 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t > 45 \text{ min.}$
 - Ausbeute 70 – 90 %



Glucose

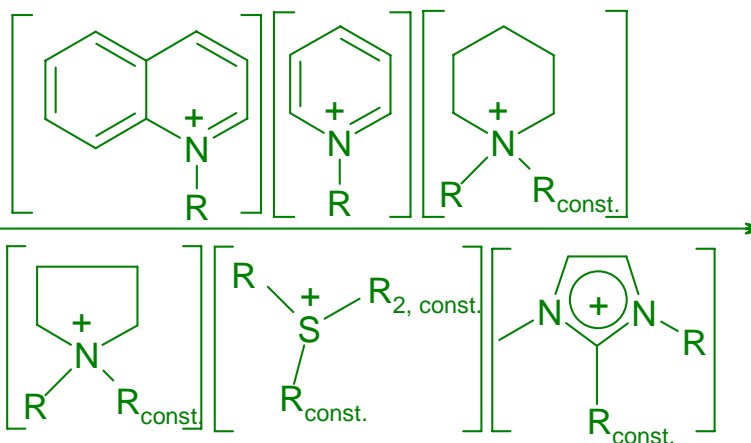
- $[C_2mim]Cl$ + Metallchloride $[CrCl_2]$

Offene Fragen:

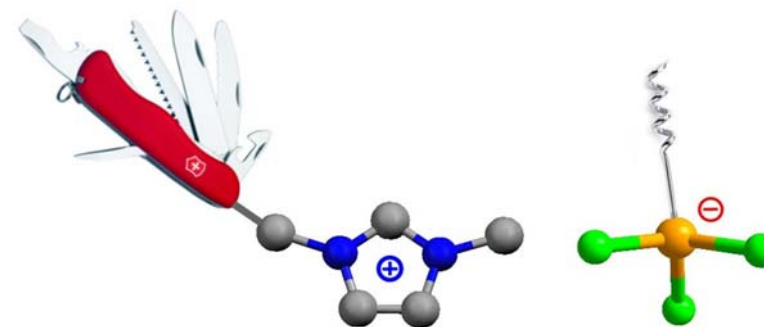
- **Produkttrennung**
- **IL – recycling / Rückführung**
- **Katalysatorrecycling**

Ionische Flüssigkeiten

$[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$
 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$
 $[\text{BF}_4]^-$
 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$
 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$
 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$
 $[\text{NO}_3]^-$
 Br, Cl, I⁻



$R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$
 $(n = 1, 3, 5, 7, 9)$



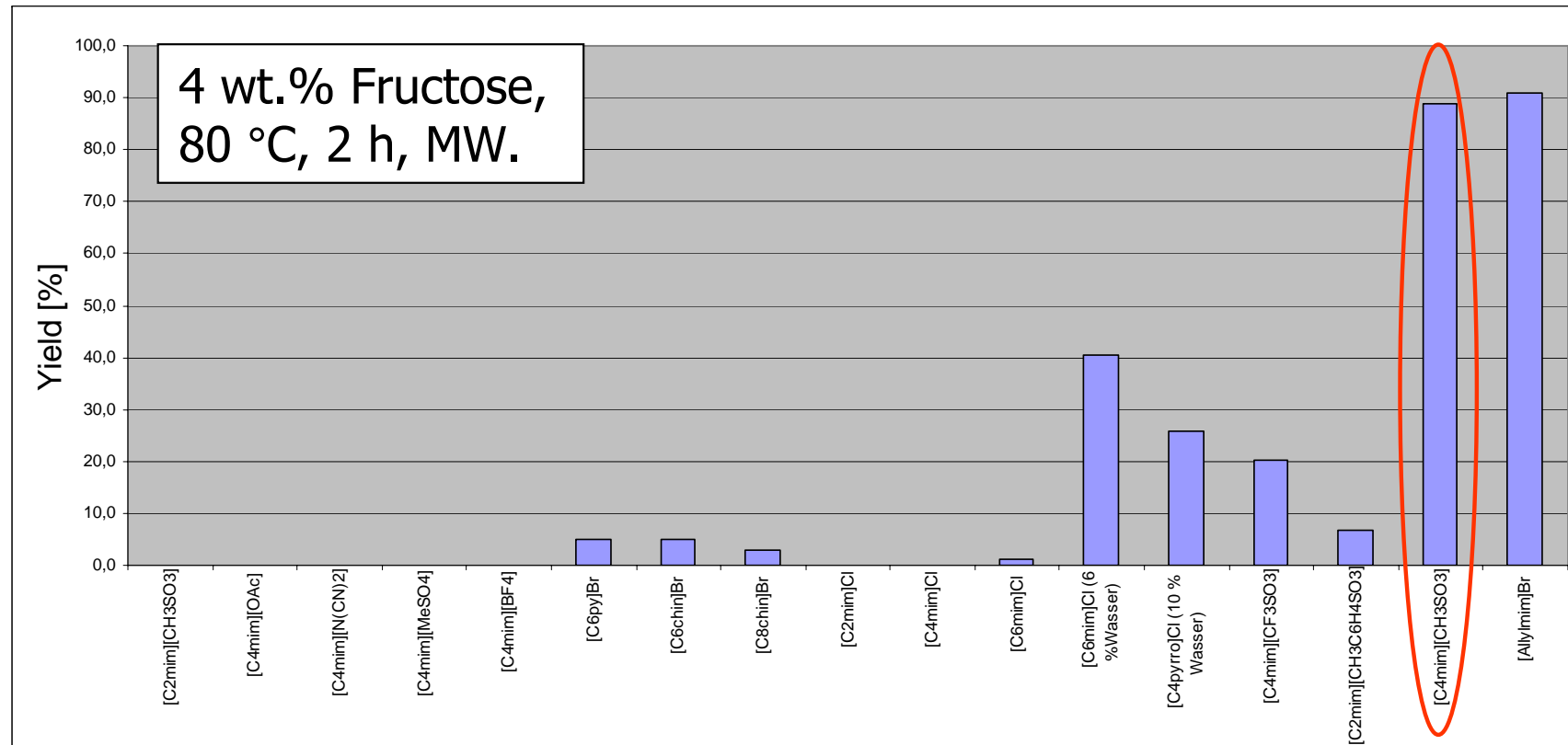
P. J. Dyson,
 École Polytechnique
 Fédérale de Lausanne

Ionische Flüssigkeiten in der Herstellung von 5-HMF

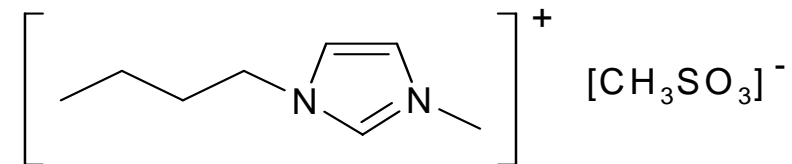
Process R&D

Market

Conclusions

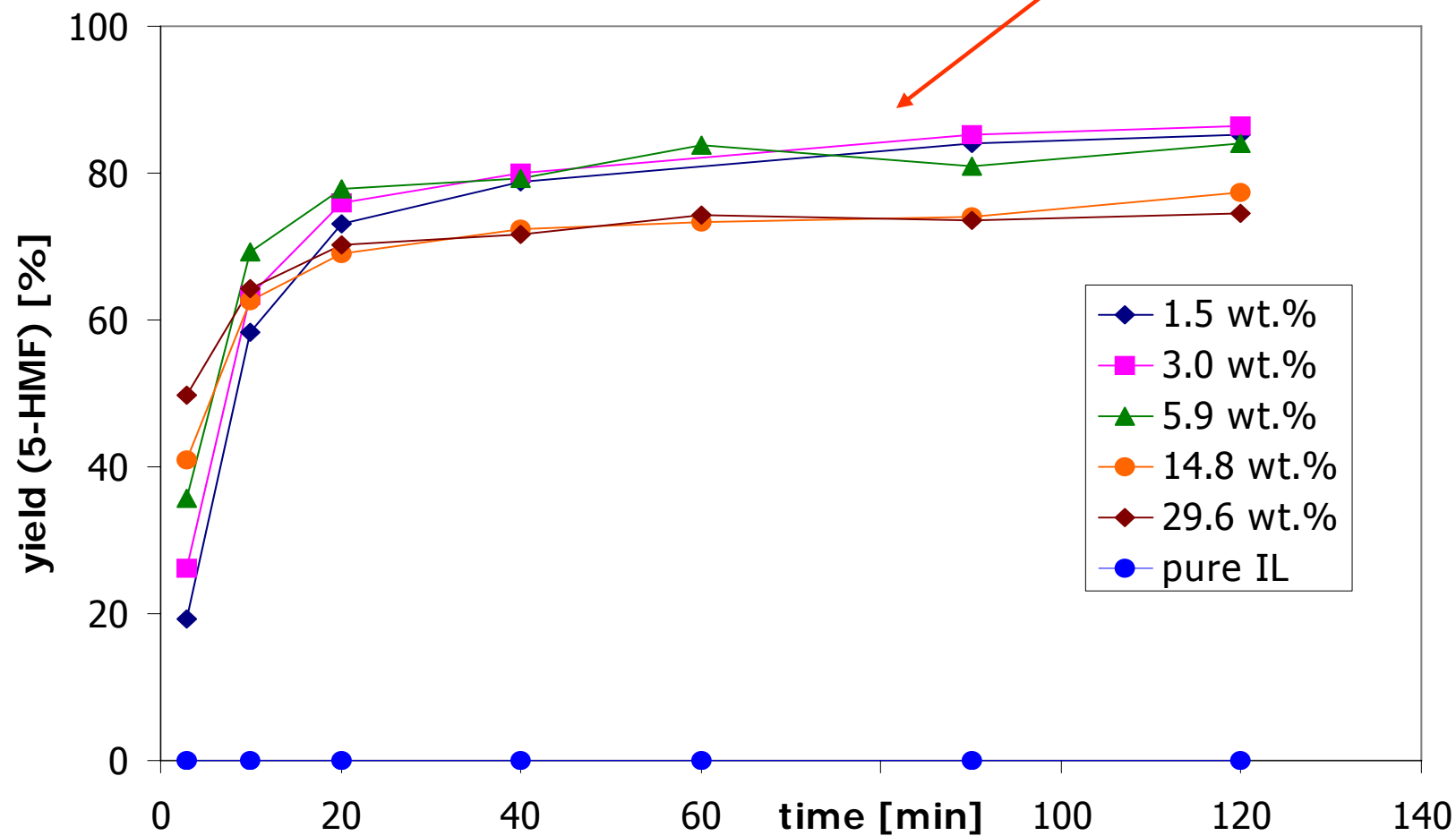


- [C₄mim][CH₃SO₃] (Sigma-Aldrich, BASF Qualität, ≥ 95%)
- Enthält ~ 2 wt. % CH₃SO₃H (MSS)



Zusatz von Katalysator: Methansulfonsäure

Keine verbleibende Fructose



5.0 g $[C_4mim][CH_3SO_3]$, 17.2 wt.% Fructose, 80 °C, reine IL: Solvent Innovation GmbH, purity $\geq 99\%$

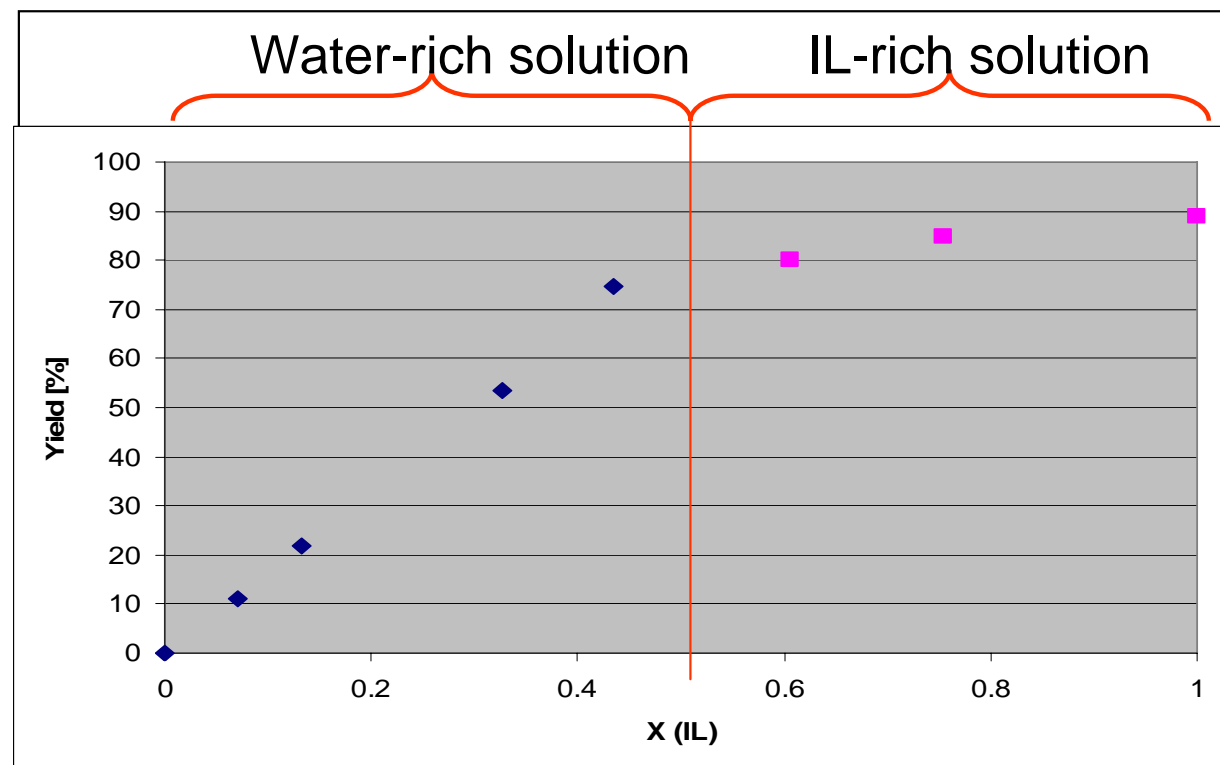
Process R&D

Market

Conclusions

Resultate aus Batch-Ansätzen

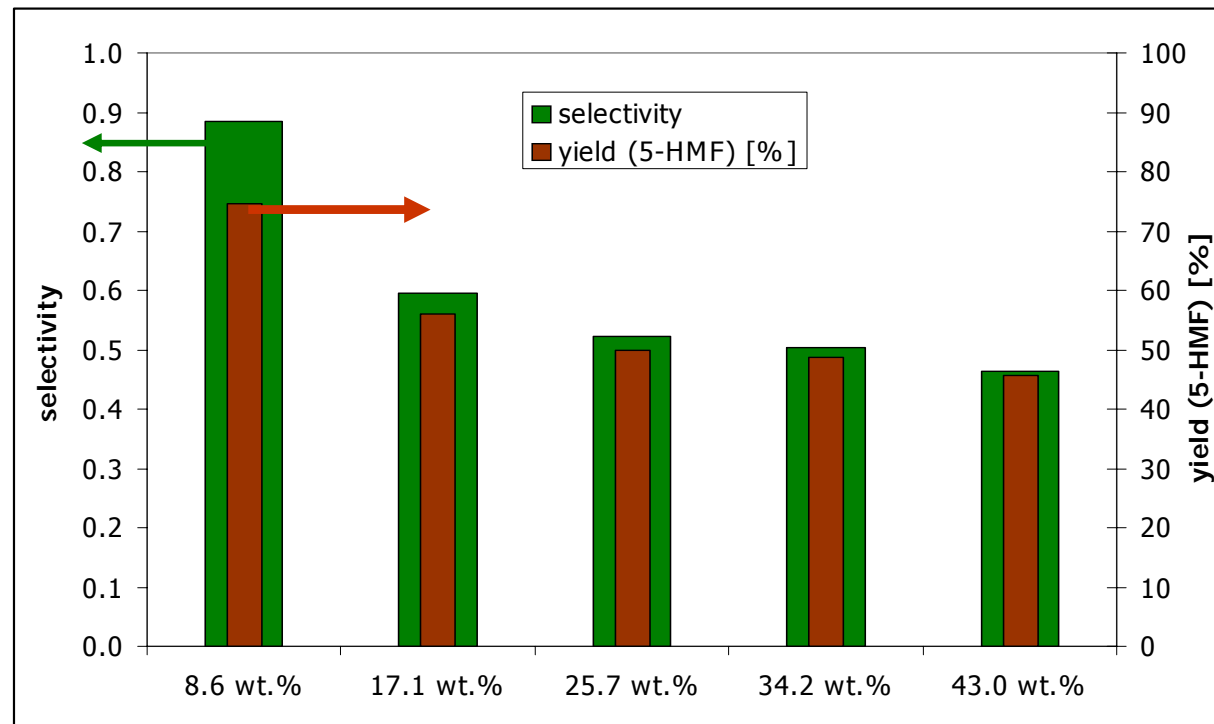
- Höchste 5-HMF-Ausbeuten bei 80 °C.
- Ausbeute unabhängig von der Wasserkonzentration, wenn $X(\text{IL}) > 0.5$.



10 g $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (2 wt.% MSS), 80 °C, 2 h, 4.1 wt. % Fructose

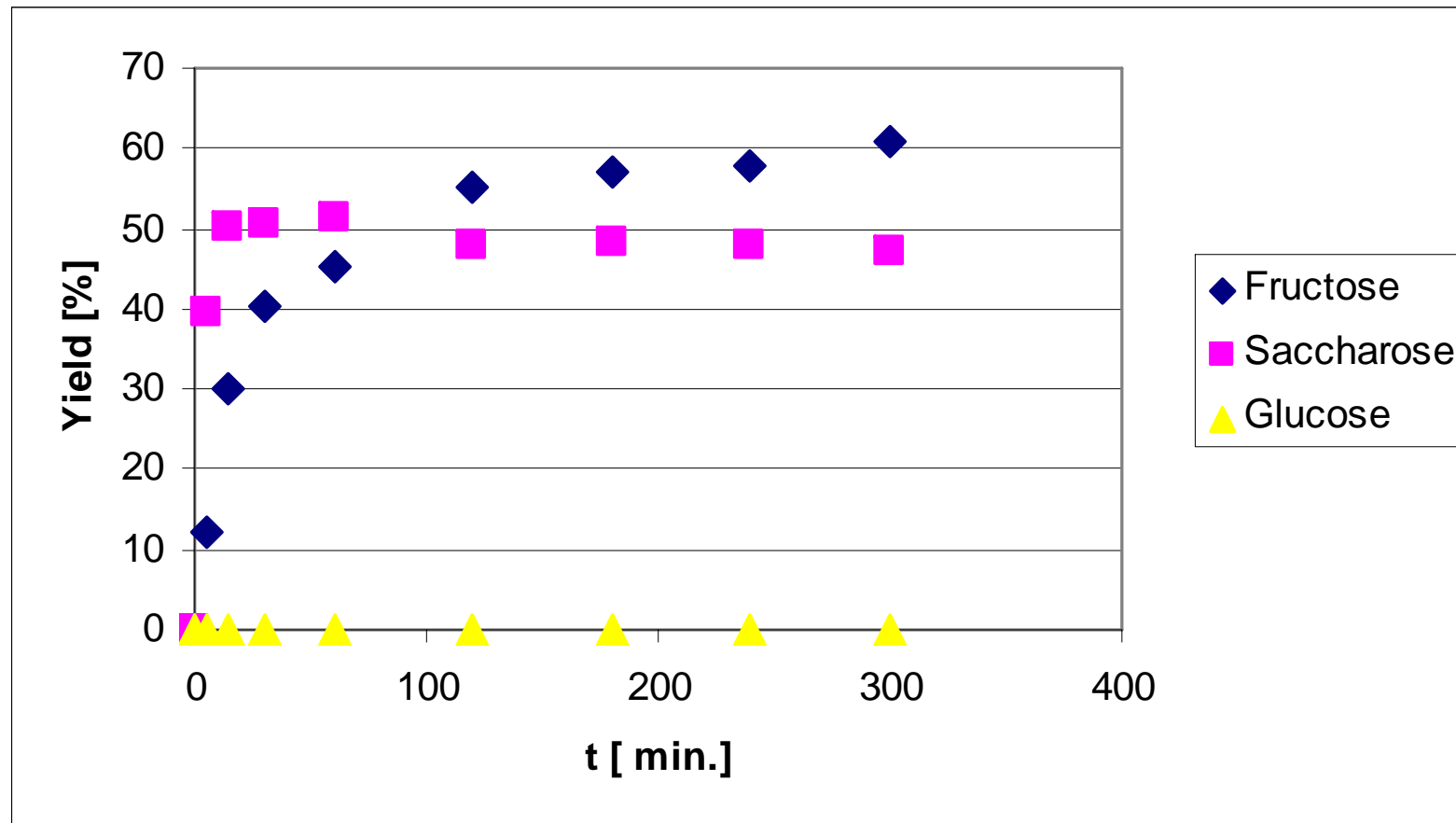
Resultate aus Batch-Ansätzen

- Höchste 5-HMF-Ausbeuten bei 80 °C.
- Ausbeute unabhängig von der Wasserkonzentration, wenn $X(\text{IL}) > 0.5$.
- Höhere Fruktosekonzentrationen führen zu geringeren Ausbeuten und Selektivitäten.



10 g $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (2 wt.% MSS), 80 °C, 2 h

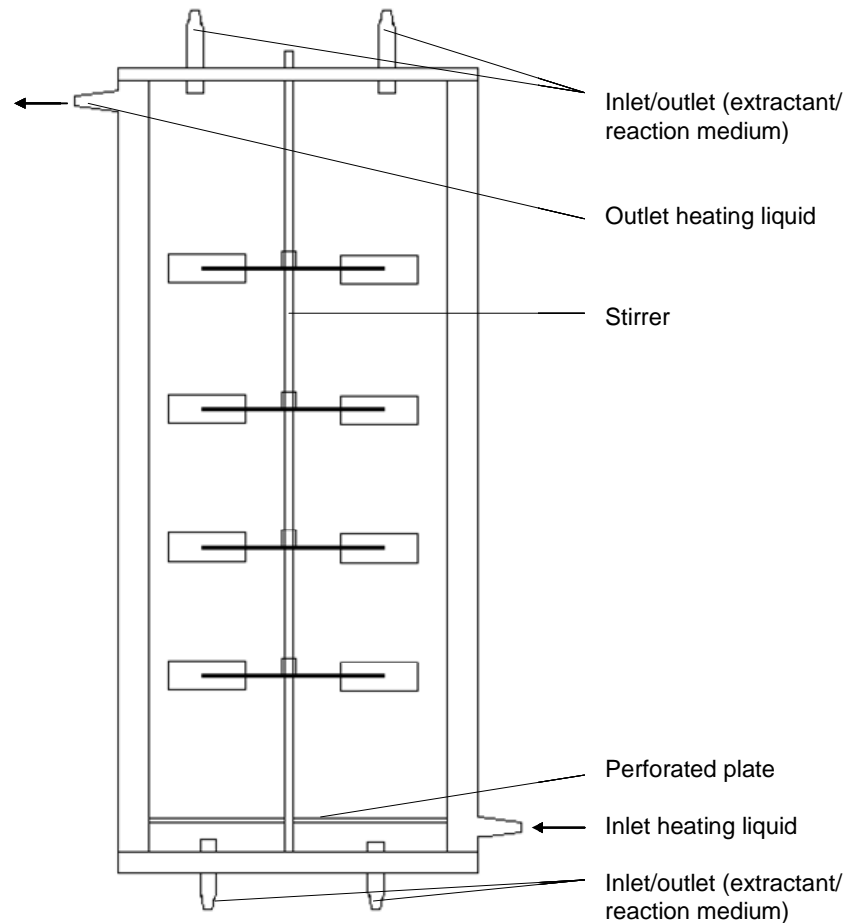
Andere Zucker



- Inulin kann verwertet werden: 5 wt. % bei 80 °C, 2h: 90 % 5-HMF.

30 g $[C_4mim][CH_3SO_3]$ (2 wt.% MSS), 31 mol% Zucker (20 wt.% $C_6H_{12}O_6$), 80 °C

Kontinuierliche 5-HMF Herstellung: Reaktivextraktion



- Möglichst kurze Verweilzeiten
- Möglichst geringe Fructosekonzentrationen

Process R&D

Market

Conclusions

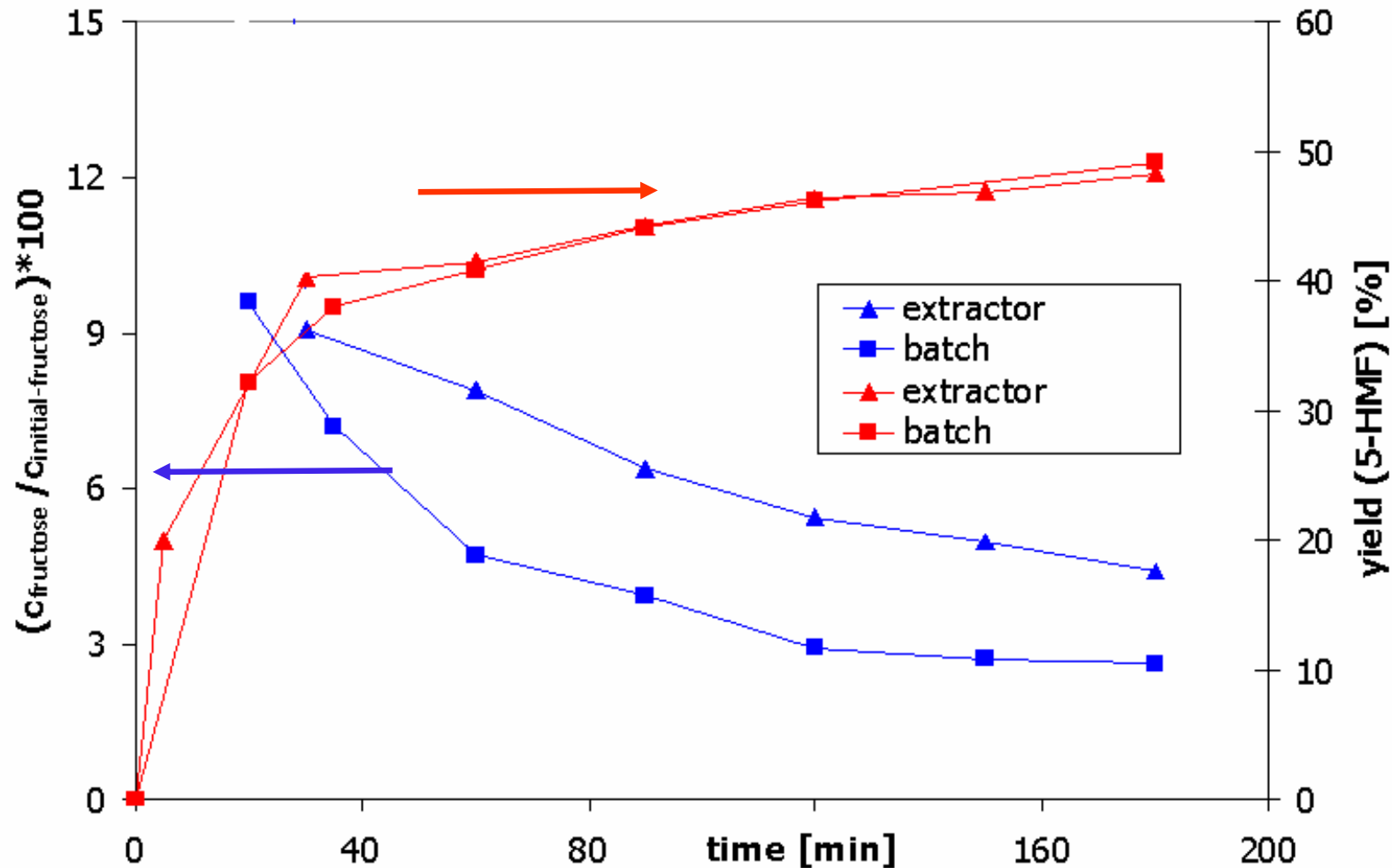
A. Stark, J. Lifka, B. Ondruschka, *Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von 5-Hydroxymethylfurfural mit Hilfe ionischer Flüssigkeiten*, 10 2008 009 933

Kontinuierliche 5-HMF Herstellung: Reaktivextraktion

Process R&D

Market

Conclusions



5.0 g (batch)/ 300.0 g (Reaktivextraktion) $[C_4mim][CH_3SO_3]$ (2 wt.% MSS), 17.2 wt.% Fructose, 80 °C

Extraktion des 5-HMFs

Optimal:

- Siedepunkt > 80 °C
- IL nicht in Extraktionsmittel löslich
- Hohe Kapazität und Selektivität für 5-HMF
- Unterschiedliche Lösungsmittel wurden für die Extraktion in Betracht gezogen:

- ✓ Methylisobutylketon (115.9 °C), Methylethylketon (79.6 °C)
- ✓ Methyl-*tert*-butylether (55.3 °C), Diethylether (34.6 °C)
- ✓ Dibutylether (140-143 °C)

- MIBK extrahiert ca. 10x mehr 5-HMF, bildet aber leicht Emulsionen
- IL-Austrag mit MIBK ~ 3.0 g/l
mit Bu₂O < 0.1 g/l



Weiteres Optimierungspotential

- **Optimierung der Reaktorperformance**
 - Rührergeschwindigkeit
 - Füllhöhe der ionischen Flüssigkeit
 - Extraktionsgeschwindigkeit
 - Extraktionsmethode (counter flow)
 - Fructosekonzentration
 - **Optimierung der Lösungsmittel (IL, Extraktionsmittel)**
 - Preis
 - Chemische und energetische Effizienz (bzgl. Kondensation der Fructose, Extraktion)
 - Ökologische Effizienz (Dr. Kralisch)
 - **Andere Zuckerquellen (Inulin, HFCS, etc.)**
 - **Recycling/Rückführung der ionischen Flüssigkeit**
- Herstellungskosten aus Fructose**

Process R&D

Market

Conclusions



Danksagung

ITUC:

Prof. Bernd Ondruschka

Dr. Daniel Koth

Dr. J. Lifka

Martin Sellin

Berit Döscher

Claudia Palik

Ökoeffizienzanalyse:

Dr. Dana Kralisch

Lehrstuhl für Allgemeine Betriebswirtschaftslehre sowie Absatzwirtschaft, Marketing und Handel:

Antje Mark

Prof. Roland Helm

Projektpartner:



Fraunhofer Institut
Chemische Technologie

Finanzierung:

DBU, DFG (A.S.)