

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 670**

21 Número de solicitud: 201200549

51 Int. Cl.:

C07D 307/50 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.05.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.11.2013

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDADE DE VIGO (100.0%)
Campus Universitario s/n
36310 Vigo (Pontevedra) ES**

72 Inventor/es:

**GARROTE VELASCO, Gil ;
PARAJÓ LIÑARES, Juan Carlos ;
SANTOS REYES, Valentín ;
PELETEIRO PRIETO, Susana y
ALONSO GONZÁLEZ, José Luis**

54 Título: **Procedimiento para la producción de hidroximetilfurfural a partir de hemicelulosas de maderas de pinos o abetos**

57 Resumen:

La presente invención, titulada "Procedimiento para la producción de hidroximetilfurfural a partir de hemicelulosas de maderas de pinos o abetos", reivindica un proceso aplicable a la obtención de hidroximetilfurfural que consta de las siguientes etapas fundamentales: procesamiento hidrotérmico de muestras de maderas de pinos o abetos (cuyas hemicelulosas están formadas fundamentalmente por glucomanano o galactoglucomanano) para obtener sacáridos hemicelulósicos solubles en agua; etapas intermedias (opcionales) de acondicionamiento de licores hidrotérmicos; conversión de los sacáridos hemicelulósicos en hidroximetilfurfural por deshidratación en medios conteniendo líquidos iónicos (catalizados o en ausencia de catalizador); y recuperación del hidroximetilfurfural del medio de reacción. En el proceso se obtienen furfural y ácido acético como subproductos con valor de mercado.

ES 2 431 670 A1

DESCRIPCIÓN**Procedimiento para la producción de hidroximetilfurfural a partir de hemicelulosas de maderas de pinos o abetos****Sector de la técnica**

- 5 La invención plantea la aplicación de técnicas básicas de la Química y de la Ingeniería Química (reacción química, operaciones de concentración y separación) al desarrollo de un proceso para la obtención de hidroximetilfurfural a partir del glucomanano o galactoglucomanano presente en las maderas de pinos y abetos. En este proceso se obtienen furfural y ácido acético como coproductos con valor de mercado.
- 10 Por las aplicaciones de los productos finales y por tratarse del desarrollo de un proceso químico, el objeto de esta patente también está relacionado con la Ingeniería de Procesos.

Estado de la técnica

- 15 El hidroximetilfurfural (o 5-hidroximetil-2-furaldehído, en adelante HMF) es un producto utilizado por la industria química, debido a su elevada reactividad y polifuncionalidad (derivada de la presencia de grupos alcohol y aldehído, y a su naturaleza furánica). Sus aplicaciones actuales incluyen la síntesis de dialdehídos, glicoles, éteres, aminoalcoholes y acetales, que a su vez permiten la fabricación de
- 20 numerosos productos químicos, como disolventes, tensioactivos, productos fitosanitarios y resinas. Además, se atribuye al HMF un papel relevante en el marco del desarrollo sostenible, al tratarse de un producto que puede obtenerse a partir de fuentes renovables, cuyos derivados pueden sustituir a otros compuestos y materiales actualmente obtenidos del petróleo. Dentro de este último campo cabe destacar las
- 25 potenciales aplicaciones del HMF (o las de sus derivados) en los campos de las tecnologías sostenibles para la producción de polímeros y biocombustibles. Por ejemplo, algunos derivados del HMF son el 2,5-diformilfurano, el 2,5-dimetilfurano, el 2,5-bis-hidroximetilfurano y el ácido 2,5-furandicarboxílico, que pueden emplearse como sustratos para la obtención de productos capaces de reemplazar a otros obtenidos
- 30 actualmente por la industria petroquímica, o como bases para desarrollar nuevos materiales. Información relativa a estos aspectos puede encontrarse en los siguientes artículos: Tong, X. y col, Appl. Catal. A: Gen., 2010, 385:1-13; Pan Wang, H. Y. y col., Biores. Technol., 2011, 5:4179-4183; Su, Y. y col., Appl. Catal. A: Gen., 2009, 20:117-122 ; y Binder, J. B. y col., J. Am. Chem. Soc., 2009, 131:1979-1985.

En base a su enorme potencial en la industria química y en el sector energético, se ha considerado al HMF como un “gigante dormido” (como se especifica en el artículo: Bicker, M. y col., *Green Chem.*, 2003, 5:280–284).

5 La producción de HMF se lleva a cabo tradicionalmente por deshidratación de azúcares en medios acuosos catalizados con ácidos. Entre los posibles sustratos, la fructosa (una cetohexosa) se ha identificado como el más favorable. Por ejemplo, la cinética de la reacción de transformación de fructosa en medio acuoso catalizado por HCl se describe con detalle en el siguiente artículo: Salak, F. y col., *Ind. Eng. Chem.*, 2007, 46: 7703-7710. Los datos contenidos en este artículo muestran cómo la fructosa
10 se deshidrata en presencia de ácido clorhídrico para dar HMF, que a su vez puede rehidratarse a través de reacciones secundarias para dar lugar a ácido levulínico y ácido fórmico. Además, se sabe que operando en condiciones de elevada severidad (por ejemplo, a temperaturas altas con concentraciones de catalizador elevadas) se producen productos de descomposición y condensación (huminas).

15 Alternativamente, el HMF puede producirse a partir de aldohexosas, entre las que la glucosa es la más abundante y económica. En presencia de ácidos, la glucosa contenida en disoluciones acuosas se isomeriza a fructosa, que sigue la misma cadena de reacciones (producción y descomposición de HMF) descrita en el párrafo anterior. Debido a la influencia del paso de isomerización en la cinética global, los rendimientos
20 obtenidos en medios acuosos catalizados con ácidos son menores cuando se parte de glucosa que cuando se parte de fructosa. En una reciente publicación que se relaciona con la temática de esta invención (Binder, J. B. y col., *Energ. Environ. Sci.*, 2010, 3:765-771), se ha empleado manosa también como material de partida para la obtención de HMF.

25 La bibliografía recoge también la producción de HMF a partir de materiales poliméricos formados por unidades estructurales de fructosa (inulina) y de glucosa (celulosa o almidón). La posibilidad de emplear polisacáridos como sustratos para la producción de HMF es muy atractiva, ya que este tipo de compuestos forma parte de la biomasa vegetal, que se considera un recurso clave para el desarrollo sostenible basado
30 en materias primas renovables alternativas al petróleo. En particular, para la biomasa de naturaleza lignocelulósica se prevé el desarrollo de una “bio-economía” basada en las “bio-refinerías” (entendidas como instalaciones en que las materias primas se procesan para obtener un conjunto de compuestos, materiales y energía con demanda de mercado). Algunas ideas relevantes sobre este tema se desarrollan en los siguientes

artículos: Gullón, P. y col., *Biofuel Bioprod. Bioref.*, 2012, 6:219–232; y Ragauskas, A. J. y col., *Science*, 2006, 311:484–489.

La mayor parte de los materiales lignocelulósicos se generan en los bosques. Las maderas tienen como constituyentes fundamentales polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (polímero formado por unidades estructurales tipo 5 fenilpropano oxigenadas). En el caso particular de las maderas de pinos y abetos, la fracción hemicelulósica está constituida fundamentalmente por glucomanano acetilado sustituido con unidades de galactosa (en función de la abundancia relativa de éstas, el polímero hemicelulósico predominante puede denominarse glucomanano o 10 galactoglucomanano). Información detallada sobre la estructura de los heteropolisacáridos glucomanano (rico en unidades glucosa y manosa) y galactoglucomanano (que además posee abundancia de sustituyentes galactosa) puede encontrarse en el siguiente artículo: Ebringerova, A. y col., 2005, *Adv. Polym. Sci.* 186:1–67. En él se indica que la naturaleza química de estos polímeros (incluyendo tipo 15 y proporción de unidades estructurales, patrón de sustitución y grado de polimerización) dependen del tipo de materia prima que se considere. Uno de los fundamentos de la presente invención se basa en la evidencia bibliográfica y experimental de que las maderas de pinos y abetos poseen glucomanano acetilado (con sustitución por galactosa) como constituyente hemicelulósico principal, aunque sus características 20 estructurales (en particular, el tipo y abundancia relativa de unidades estructurales y sustituyentes, además del peso molecular) dependen de factores adicionales, tales como especie de árbol, edad del espécimen estudiado y procedimiento de muestreo.

Un esquema viable para una biorefinería de maderas de pinos o abetos podría comenzar con una etapa de procesamiento acuoso (tratamiento hidrotérmico) capaz de 25 causar la rotura parcial de las cadenas hemicelulósicas poliméricas (generando con ello sacáridos solubles en agua, con naturaleza de polímeros de bajo peso molecular, oligómeros o monosacáridos). Pueden encontrarse detalles del procesamiento hidrotérmico de maderas de resinosas en los siguientes artículos: Palm M., y col., 2003, *Biomacromol.*, 4: 617-623; y González-Muñoz, M. J. y col., *Wood Sci. Technol.*, 2012, 30 46:271-285. En este último trabajo se indica que, además de sacáridos solubles derivados del glucomanano sustituido, los licores de autohidrólisis de madera de *Pinus pinaster* contienen compuestos derivados de xilano (un pentosano que también forma parte de las hemicelulosas), así como compuestos no-sacáridos. Los productos derivados de hemicelulosas de pinos americanos obtenidos en industrias de tableros de fibra se han

caracterizado recientemente en el siguiente artículo: Price, N. P. J. y col., 2011, *Agric. Food Chem.*, 59: 1854–1861. Por otra parte, la fracción de madera no solubilizada en la autohidrólisis (compuesta fundamentalmente por celulosa y lignina) puede procesarse separadamente a la fracción hemicelulósica solubilizada, siguiendo la filosofía de las
5 biorefinerías, para obtener materiales o compuestos de interés de mercado (por ejemplo, pasta de celulosa para papel o para disolver, refuerzos para materiales compuestos y nanocomposites, medios fermentativos basados en glucosa para la producción de biocombustibles y otros productos de interés, productos de pirólisis o licuefacción, o refuerzos fibrosos para materiales compuestos) y/o producir energía.

10 Los sacáridos formados por hexosas que se encuentran presentes en los licores de autohidrólisis de maderas de pinos y abetos constituyen materiales de partida con potencial para la síntesis de HMF, fin para el cual podrían aplicarse distintas técnicas experimentales (por ejemplo, una hidrólisis ácida convencional, llevada a cabo en medio acuoso catalizado con un ácido). Sin embargo, para los fines de la presente invención resultan de especial
15 interés los medios de reacción basados en el empleo de líquidos iónicos (LIs).

Se denomina LIs a un conjunto de sales orgánicas que presentan características propias, tales como no inflamabilidad, alta estabilidad térmica y química, baja presión de vapor (que limita pérdidas por evaporación y facilita la recuperación de solutos volátiles) y capacidad para disolver un amplio espectro de compuestos orgánicos,
20 inorgánicos y organometálicos. En general, los LIs se encuentran en estado líquido a temperaturas cercanas a la ambiente, presentan temperaturas de fusión menores de 100 °C, y se les considera agentes químicos ambientalmente benignos (particularmente, por su capacidad de recuperación y reutilización).

Las propiedades de los LIs dependen de los tipos de anión y de catión que los
25 forman, lo que permite regular su funcionalidad para determinadas aplicaciones. El catión es de naturaleza orgánica, y suele ser determinante en propiedades físicas como punto de fusión, viscosidad o hidrofobicidad. Normalmente tiene un volumen elevado, simetría estructural limitada, y puede contener un heteroátomo (como N ó P). Para los fines de esta invención, resultan de especial interés los LIs que contienen cationes
30 imidazolio sustituidos. A su vez, el anión puede estar formado por uno o por varios átomos.

Los LIs se han empleado para el procesamiento de azúcares, de biomasa o de celulosa aislada de ésta, en ocasiones con el objeto de producir HMF. Por ejemplo, se ha estudiado la producción de HMF a partir de fructosa en medio conteniendo el líquido

iónico cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio ([BMIM][Cl]) catalizado, según se describe en el artículo: Qui, H. y col., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50:7985–798. La conversión de fructosa y sacarosa se ha llevado a cabo en medios conteniendo cloruro de 1-metilimidazolio (como se describe en: Moreau, C. y col., 2006, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, 253:165-169). Se ha empleado [BMIM][Cl] catalizado con CrCl_3 para producir HMF a partir de glucosa, según se recoge en el siguiente artículo: Qi, X. y col., 2010, *ChemSusChem*, 3:1071-1077. Se ha producido HMF a partir de sacarosa en medios conteniendo cloruro de 1-metil-3-octil imidazolio ([MOIM][Cl]) catalizado con HCl o cloruros de metales de transición (Chun, J. A. y col., 2010, *Korean J. Chem. Eng.*, 27:930-935). El empleo de medios conteniendo un líquido iónico funcionalizado en presencia de iones metálicos para la producción de HMF a partir de celulosa microcristalina se ha considerado en el siguiente estudio: Tao, F. y col., 2012, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 357:11-18. La celulosa también se ha empleado como sustrato para la producción de HMF en medios conteniendo cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio ([EMIM][Cl]) en presencia de CuCl_2 y un segundo cloruro metálico (Su, Y. y col., 2011, *Catalysis, A: Gen.*, 391:436-442); o en medios conteniendo [EMIM][Cl] en presencia de iones metálicos (Kim, B. y col., 2011, *Green Chem.*, 13:1503-1506). La utilización de sales de cromo y un catalizador ácido sólido en medio [BMIM][Cl] ha permitido obtener HMF a partir de celulosa operando a baja temperatura (Tan, M. X. y col., *Biomass Bioenerg.*, 2011, 35:1367-1370). El almidón también se ha empleado como material de partida para la producción de HMF en medios a base de cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio ([OMIM][Cl]) catalizados (Chun, J. A. y col., 2010, *Starch/Staerke*, 62:326-330). La descomposición de celulosa para dar celobiosa, glucosa y HMF en [BMIM][Cl] y [EMIM][Cl] catalizados con ácidos minerales ha sido recientemente objeto de estudio recientemente (Dee, S. J. y col., 2011, *ChemSusChem*, 4:1166-1173).

La producción de HMF se ha llevado a cabo también a partir de biomasa vegetal rica en polisacáridos usando medios conteniendo líquidos iónicos. En este sentido, se han publicado estudios sobre la utilización para este fin de materiales ricos en inulina, como extractos de raíces de achicoria (Yi, Y. y col., 2011, *J. Ind. Eng. Chem.*, 17:6-9) y biomasa de girasol (Yi, Y. y col., 2012, *Biomass Bioenerg.*, 39:484-488), en que se emplea [OMIM][Cl] catalizado. Este último trabajo también incluye datos sobre la producción de HMF a partir de patata, cuyo alto contenido en almidón la convierte en una materia prima favorable para este fin. En relación con el procesamiento de

materiales lignocelulósicos en medios conteniendo ácidos iónicos, se ha propuesto tratar *Miscanthus* en medio [EMIM][Cl] catalizado con ácido sulfúrico, para hidrolizar los polisacáridos a azúcares, pero limitando la conversión de éstos en furanos (Dee, S. y col., 2011, Green Chemistry, 13:1467-1475). El procesamiento de paja de trigo con [BMIM][Cl] catalizado con CrCl₃/LiCl en un sistema con calentamiento por microondas permitió obtener HMF con rendimiento semejante al encontrado para celulosa pura (Wang, P. y col., 2011, Biores. Technol., 102:4179-4183). Se ha empleado cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio ([AMIM][Cl]) catalizado con HCl para procesar maderas de eucalipto y pino, así como pasta termomecánica de abeto, en un trabajo que incluye la regeneración del medio y el análisis de los licores resultantes, que contenían HMF junto con subproductos de carácter aromático derivados de la fracción lignínica (indicativos de la degradación sufrida por ésta, véase: Li, B. y col., 2010, Ind. Eng. Chem. Res. 49:3126-3136). Se ha publicado el procesamiento de madera de pino en medio [BMIM][Cl] catalizado con ácido, que permite disolver los polisacáridos para dar lugar a una mezcla de monosacáridos, oligosacáridos, furfural y HMF (Sievers, C. y col., 2009, Ind. Eng. Chem. Res. 48:1277-1286).

En algunos casos, la presencia de agua perjudica la producción de HMF en medios formados por LIs, mientras que en otras ocasiones la presencia de ésta resulta favorable, como sucede en el siguiente artículo: Qi, X. y col., 2012, Biores. Technol. 109: 224-228.

La recuperación de HMF de medios de reacción basados en el empleo de LIs resulta habitualmente sencilla, y puede llevarse a cabo por destilación a vacío (eventualmente, con arrastre por algún componente inerte) o por extracción con algún disolvente inmiscible. Información sobre este aspecto puede encontrarse en el artículo de Yi y col. (2012) citado con anterioridad, así como en el siguiente trabajo: Wei, Z. y col., 2012, Green Chem. 14:1220-1226.

Sobre las bases citadas en los párrafos anteriores, y en base a resultados experimentales que se incluyen en la siguiente sección, esta invención confirma la viabilidad de generar y recuperar HMF a partir de las mezclas de polisacáridos, oligosacáridos y monosacáridos obtenidos en el procesamiento hidrotérmico de maderas de pinos y abetos, a través de procesos de reacción química que tienen lugar en medios conteniendo LIs con cationes imidazolio sustituidos.

Descripción detallada de la invención

El Proceso parte de maderas de pino o de abeto, que se someten a la secuencia de etapas de procesamiento que se detalla a continuación: A) una etapa (opcional) de extracción, llevada a cabo con disolventes orgánicos (como éter etílico, éter de petróleo, hexano, acetato de etilo, diclorometano, etanol o metanol) o agua (en que la temperatura de operación no exceda de 140 °C, a fin de evitar la solubilización de fracciones significativas de hemicelulosas, que se desea conservar en fase sólida). El objetivo de esta etapa es eliminar compuestos extraíbles que de otro modo aparecerían como contaminantes de los sacáridos hemicelulósicos solubles que se generan en la siguiente. Opcionalmente, la extracción puede llevarse a cabo en presencia de ultrasonidos, para mejorar la transferencia de materia. B) Una etapa de procesamiento hidrotérmico, en que el sustrato considerado (madera o la fracción sólida obtenida en la etapa anterior) se trata con agua caliente comprimida (en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 y 250 °C, durante un período de hasta 2 horas, empleando una relación másica líquido/sólido seco en el intervalo 3/1 a 10/1 kg/kg) para convertir la fracción hemicelulósica en sacáridos hemicelulósicos solubles, que se incorporan a la fase líquida. Los sólidos tratados que se obtienen en esta etapa pueden procesarse separadamente para obtener productos de interés comercial. C) Una o más etapas (opcionales) de concentración de los licores de autohidrólisis, empleando técnicas propias de la Ingeniería Química (tales como evaporación o procesamiento con membranas). D) Una o más etapas (opcionales) de deshidratación (por ejemplo, por atomización o liofilización) de licores de autohidrólisis tal como se obtienen (procedentes de la etapa B) o de los concentrados obtenidos en el apartado C, para recuperar los componentes no volátiles presentes en estas disoluciones en forma de sólidos. E) Procesamiento de los licores de autohidrólisis, o bien de los concentrados obtenidos a partir de éstos, o bien de los sólidos no volátiles recuperados por deshidratación a partir de las anteriores disoluciones, en medios formulados a partir de líquidos iónicos que contengan cationes imidazolio. Los líquidos iónicos utilizables incluyen el cloruro de 1-metil-imidazolio, cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio, cloruro de 1-metil-3-octil imidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio y cloruro de 1-butil-2,2-dimetilimidazolio. También resultan utilizables otros líquidos iónicos funcionalizados, como el clorosulfato de 1-metilimidazolio, el hidrógeno sulfato de 1-(4- ácido sulfónico) butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio y

paratoluensulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio. Los medios pueden contener o no catalizadores. Los catalizadores pueden ser ácidos minerales, cloruros de metales de transición en sus distintos estados de valencia, otras sales, y óxidos metálicos. Ejemplos típicos de iones metálicos son Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} y Co^{2+} . Ejemplos típicos de 5 óxidos metálicos son los formados con zirconio y germanio. Los medios pueden contener más de un catalizador y/o agua añadida externamente. La reacción puede llevarse a cabo en modo discontinuo, discontinuo con adiciones múltiples alimentación en cada ciclo, o continuo, operando a presión atmosférica, a presión superior a ésta o a vacío (a presión absoluta entre 0.05 y 0.95 atm); y puede trabajarse en presencia de uno 10 o varios gases inertes. El intervalo de temperaturas abarca desde la temperatura de fusión del líquido iónico considerado hasta 220 °C. Las condiciones de operación elegidas dentro del intervalo considerado corresponderán a aquellas conducentes a máximos rendimientos en HMF. F) Recuperación de los productos y subproductos del medio de reacción (particularmente HMF, pero también subproductos con valor de 15 mercado, como sacáridos no convertidos y furfural), a través de técnicas basadas en diferencias de volatilidad (como evaporación o destilación) o en transferencia de materia entre fases total o parcialmente inmiscibles (extracción líquido-líquido), que pueden aplicarse a lo largo del proceso de reacción química o en etapas separadas posteriores a ésta. G) Regeneración y reutilización del líquido iónico, eliminando los 20 componentes no deseados que permanecen en el mismo tras el procesamiento descrito en la etapa F y procediendo a su acondicionamiento (por ejemplo, lavado, calentamiento, deshidratación por métodos térmicos y separación de sólidos residuales por filtración, centrifugación o procesamiento a través de membranas).

Un posible modo de realización del Proceso se describe en el Ejemplo que se 25 incluye a continuación.

Ejemplo. Se partió de muestras de madera de *Pinus pinaster Ait* (recogido en la región de Maceda, Ourense), que se molió hasta pasar un tamiz de 1 mm de luz de malla. Las muestras molidas se emplearon para constituir un único lote, que se analizó para 30 determinar su humedad (por secado en estufa a 105 °C hasta peso constante). Muestras de madera se mezclaron con agua (hasta alcanzar una relación másica agua/madera seca de 8 kg/kg) en un reactor de acero con control de temperatura y de velocidad de agitación, y se trataron a 175 °C durante 26 minutos, para convertir las hemicelulosas en sacáridos solubles. Tras enfriar el medio de reacción, se separaron las fases sólida y líquida. Los productos de reacción (y en particular, los sacáridos de naturaleza

oligomérica o polimérica) se analizaron siguiendo los procedimientos incluidos en el artículo de González-Muñoz y col. (2012) citado con anterioridad. Los licores obtenidos presentaron la siguiente composición (expresada en g/L): glucosa, 0.15; xilosa, 1.06; galactosa, 0.59; arabinosa, 1.16; manosa, 0.15; ácido acético, 0.30; glucosa formando parte de oligómeros y polímeros solubles, 1.73; xilosa formando parte de oligómeros y polímeros solubles, 2.51; galactosa formando parte de oligómeros y polímeros solubles, 1.92; arabinosa formando parte de oligómeros y polímeros solubles, 1.19; manosa formando parte de oligómeros y polímeros solubles, 10.95; ácido acético esterificado en oligómeros y polímeros solubles, 1.44. De aquí se puede deducir por equivalencia estequiométrica la cantidad de HMF que podría obtenerse por conversión cuantitativa de las hexosas (denominado HMF potencial) y la cantidad de furfural que podría obtenerse por conversión cuantitativa de pentosas (denominado furfural potencial). La conversión a HMF viene medida por la relación entre el HMF determinado experimentalmente y el HMF potencial, y se expresa en términos de porcentaje. Los licores de autohidrólisis se liofilizaron, y el liofilizado se empleó como sustrato para la obtención de HMF. El medio de reacción estaba constituido por [BMIM][Cl] catalizado con tricloruro de cromo (en concentración de 0.5% en peso respecto al componente anterior). Sobre esta disolución se añadió liofilizado en cantidad equivalente a 1 kg liofilizado/10 kg de medio. Se llevaron a cabo experimentos a 100, 120, 140 y 160 °C; y se recogieron alícuotas de cada medio tras 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120 y 180 min de reacción. Las muestras se analizaron por HPLC-IR-DAD para determinar su contenido en sustrato no consumido (monómeros, oligómeros y polímeros de hexosas y pentosas), ácido acético, HMF y furfural. Para los fines de esta invención resulta relevante señalar que en un amplio intervalo de condiciones experimentales dentro de las ensayadas se obtuvieron conversiones a HMF superiores al 90%. En tales condiciones, se comprobó la presencia en el medio de reacción de ácido acético y de furfural, compuestos con valor comercial que podrían contribuir a la rentabilidad económica del Proceso. El HMF, el furfural y el ácido acético se separaron de los medios por calentamiento a presión reducida (0.1 atm) y posterior condensación.

30

REIVINDICACIONES

- 1) Un proceso para la producción de hidroximetilfurfural a partir de las hemicelulosas de pinos y abetos, caracterizado por comprender: a) una etapa de extracción (opcional), realizada con disolventes orgánicos o agua con una temperatura no superior a 140 °C. b) Una etapa de procesamiento hidrotérmico, en que el sustrato considerado (madera o la fracción sólida obtenida en la etapa anterior) se trata con agua caliente (entre 150-250 °C) comprimida durante un período de hasta 2 horas, empleando una relación másica líquido/sólido seco en el intervalo 3/1 a 10/1 kg/kg). c) Una o más etapas (opcionales) de concentración de los licores de autohidrólisis. d) Una o más etapas (opcionales) de deshidratación de licores de autohidrólisis tal como se obtienen (procedentes de la etapa b) o de los concentrados obtenidos en el apartado c. e) Procesamiento de los licores de autohidrólisis, o bien de los concentrados obtenidos a partir de éstos, o bien de los sólidos no volátiles recuperados por deshidratación a partir de las anteriores disoluciones, en medios formulados a partir de líquidos iónicos que contengan cationes imidazolio, en presencia o ausencia de catalizadores y agua añadida externamente. f) Recuperación de los productos, coproductos y subproductos del medio de reacción a través de técnicas basadas en diferencias de volatilidad (como evaporación o destilación) o en transferencia de materia entre fases total o parcialmente inmiscibles (extracción líquido-líquido). g) Regeneración y reutilización del líquido iónico con una secuencia de lavado, calentamiento, deshidratación por métodos térmicos y separación de sólidos residuales por filtración, centrifugación o procesamiento a través de membranas.
- 2) Un proceso para la producción de hidroximetilfurfural a partir de las hemicelulosas de pinos y abetos, según reivindicación 1, en el que el líquido iónico utilizado en la etapa e) puede ser: cloruro de 1-metil-imidazolio, cloruro de 1-butil-3-metil imidazolio, cloruro de 1-metil-3-octil imidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-bencil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio y cloruro de 1-butil-2,2-dimetilimidazolio o una mezcla de estos.

- 3) Un proceso para la producción de hidroximetilfurfural a partir de las hemicelulosas de pinos y abetos, según reivindicaciones 1-2, en el que el catalizador utilizado en la etapa e) puede ser un ácidos mineral o cloruros de metales de transición como Cr, Mn, Fe y Co, en sus distintos estados de valencia, otras sales, y óxidos metálicos de Zr y Ge.
- 4) Un proceso para la producción de hidroximetilfurfural a partir de las hemicelulosas de pinos y abetos, según reivindicaciones 1-3 en el que se obtienen de furfural y ácido acético como coproductos del mismo proceso.

5

10

15

20

25



②① N.º solicitud: 201200549

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.05.2012

②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C07D307/50** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ZAKRZEWSKA M E et al. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural - A promising biomass-derived building block. Chemical reviews, 2011, Vol: 111, Pags: 397-417. Epígrafes 4, 5.6 y 5.7, Tabla 3, Figuras 5 y 6.	1-3
X	SIEVERS C et al. Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood. Industrial and Engineering Chemistry Research 04.02.2009, Vol: 48, No: 3 Pags: 1277-1286. Epígrafes 4.1, 4.2, 4.5.	1-3
A	GARROTE G et al. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. Holz als Roh - und Werkstoff, 01.06.1999, Vol: 57, No: 3, Pags: 191-202. Epígrafe 4 y Tabla 3.	1-3
A	HENDRIKS A T W M et al. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. Biosource technology, 01.01.2009, Vol: 100, No: 1, Pags: 10-18. Epígrafe 7 y resumen.	1-3
A	GULLON P et al. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries. Biofuels, Bioproducts and Biorefining 29.02.2012 VOL: 6 No: 2 Pags: 219-232. Solubilización de hemicelulosa por autohidrólisis, Utilización de licores de autohidrólisis.	1-3
A	WEI-HANG HSU et al. Cellulosic conversion in ionic liquids (ILs): Effects of HO/cellulose molar ratios, temperatures, times, and different ILs on the production of monosaccharides and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Catalysis Today, 10.03.2011, Vol: 174, No: 1, Pags: 65-69. Parte experimental.	1-3
A	QUAN CAO et al. Conversion of hexose into 5-hydroxymethylfurfural in imidazolium ionic liquids with and without a catalyst. Carbohydrate research, 08.03.2011 Vol: 346, No: 7, Pags: 956-959. Introducción, Parte experimental y Resumen.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
31.01.2013

Examinador
M. González Rodríguez

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX, XPESP, INSPEC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.01.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ZAKRZEWSKA M E et al. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural - A promising biomass-derived building block.	2011
D02	SIEVERS C et al. Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood.	04.02.2009
D03	GARROTE G et al. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials.	31.05.1999
D04	HENDRIKS A T W M et al. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass.	01.01.2009
D05	GULLON P et al. Potential of hydrothermal treatments in lignocellulose biorefineries.	29.02.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de hidroximetilfurfural (HMF) a partir de hemicelulosas de madera de pino o abeto, que comprende como etapas principales una etapa de procesamiento hidrotérmico del material lignocelulósico y una etapa de procesamiento de los licores de autohidrólisis en un medio con líquido iónico de cationes imidazolio.

El documento D01 revisa los procedimientos existentes para la producción de 5-hidroximetilfurfural a partir de diferentes tipos de biomasa (i.e. madera de pino) que se basan en el tratamiento con líquidos iónicos (i.e. cloruro de 1-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, etc.) catalizados por cloruros metálicos (i.e. CrCl_2 o CrCl_3). El producto principal, 5-HMF, se recupera por extracción L-L o destilación, reutilizándose la mezcla de reacción en procedimientos sucesivos (Ver epígrafes 4, 5.6, 5.7, Tabla 3, Figuras 5 y 6).

El documento D02 divulga un procedimiento para producir HMF a partir de madera de pino utilizando como medio de reacción un líquido iónico (cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio) y TFA o ácido sulfúrico como catalizador. Una vez formado el producto, HMF, se separa del medio de reacción por extracción o destilación. (4.1, 4.2, 4.5).

La diferencia entre los documentos D01/D02 y la solicitud radica en que la hidrólisis del material lignocelulósico en sacáridos hemicelulósicos solubles se realiza directamente en el medio con líquido iónico, mientras que según la solicitud esta primera etapa se lleva a cabo mediante un tratamiento hidrotérmico. La utilización de un tratamiento hidrotérmico para la hidrólisis de material lignocelulósico para obtener compuestos más simples presenta numerosas referencias en el estado de la técnica (D03-D05), considerándose la elección del tratamiento hidrotérmico como una de las varias posibilidades evidentes que un experto en la materia seleccionaría para llevar a cabo la primera etapa del procedimiento sin el ejercicio de actividad inventiva.

Por consiguiente, las reivindicaciones R1-R3 no cumplen con el requisito de actividad inventiva (Art. 8.1 LP).