(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 741 344**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 13829**

(51) Int Cl[6] : C 07 D 307/46

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 20.11.95.

(30) **Priorité** :

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 23.05.97 Bulletin 97/21.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *AGRICHIMIE SOCIETE ANONYME* — FR.

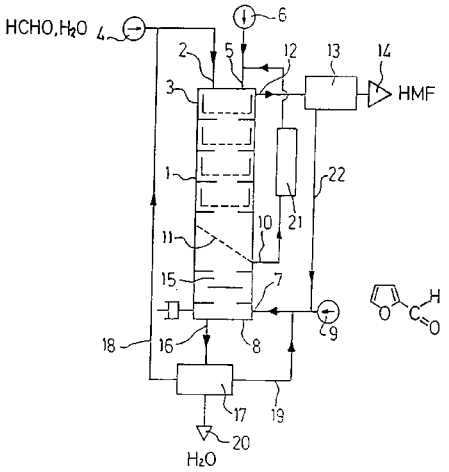
(72) **Inventeur(s) :** BOULET OLIVIER, EMO ROMANE, FAUGERAS PIERRE, JOBELIN ISABELLE, LAPORTE FRANCOISE, BECOMTE JEROME, MOREAU CLAUDE, ROUX MARIE CLAUDE ep. NEAU, ROUX GABRIEL et SIMMINGER JEROME.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire :** BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

(54) PROCEDE ET INSTALLATION DE FABRICATION SELECTIVE D'HYDROXYMETHYLFURFURAL PAR HYDROXYMETHYLATION DU FURFURAL.

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication sélective d'hydroxyméthylfurfural (HMF) par hydroxyméthylation du furfural par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux choisi pour favoriser la formation du monomère HMF et prévenir la formation de dimères, polymères et produits cycliques de condensation. Le procédé peut être mis en oeuvre en continu dans une installation comportant au moins un réacteur (1) multicontact vertical -notamment une colonne pulsée- de réaction/extraction.



FR 2 741 344 - A1

PROCEDE ET INSTALLATION DE FABRICATION SELECTIVE D'HYDROXYMETHYLFURFURAL PAR HYDROXYMETHYLATION DU FURFURAL

L'invention concerne un procédé et une installation de fabrication sélective d'hydroxyméthyl-5 furane carboxaldéhyde-2, plus souvent désigné hydroxyméthylfurfural (HMF).

Le HMF est un composé important en chimie organique, car il peut constituer un précurseur pour la fabrication de nombreux polymères (polymères fonctionnalisés, adhésifs, résines sans cuisson, revêtements rigides, fibres de carbone par combustion de résines...) ou d'autres monomères ou dimères (dialdéhydes, dialcools, diacides, aminoalcools...), constituer un produit de départ pour la synthèse de certains produits phytosanitaires ou pharmaceutiques, et même être utilisé directement, par exemple à titre d'antifongique, d'antibactérien, ou d'antibiotique.

Néanmoins, c'est aussi un composé très réactif et donc relativement instable, qu'il est difficile d'obtenir avec une grande pureté dans des conditions économiques et à l'échelle industrielle.

Jusqu'à maintenant, les seuls procédés d'obtention du HMF envisagés industriellement mettent en oeuvre une réaction de transformation des hexoses (voir par exemple FR-A-2 669 635). Ces procédés restent néanmoins imparfaits et coûteux dans la mesure où la formation du HMF se fait à des températures élevées et engendre celle de nombreux produits intermédiaires ou sous-produits.

Par ailleurs, il est établi que la réaction d'hydroxyméthylation des dérivés du furane est une réaction délicate car peu sélective conduisant systématiquement aux dimères ou aux polymères, notamment dans le cas du furfural. Dès lors, on a toujours considéré jusqu'à maintenant que l'hydroxyméthylation du furfural ne pouvait pas répondre au problème sus-mentionné d'obtention industrielle du HMF.

L'invention vise donc à proposer un procédé

et une installation permettant de fabriquer le HMF de façon sélective dans des conditions économiques compatibles avec une exploitation industrielle, notamment en continu, avec des valeurs de sélectivité en HMF, et de conversion, donc de rendement en HMF, suffisamment élevées, un temps de réaction faible (moins de 10 h, de préférence de l'ordre de 0,5 h à 4 h), et des coûts d'investissement faibles.

L'invention vise aussi à proposer un procédé et une installation de fabrication sélective du HMF en une seule étape, à basse température par hydroxyméthylation en catalyse acide, et permettant d'éviter la formation de dimères ou polymères et de produits de dégradation tels que les humines.

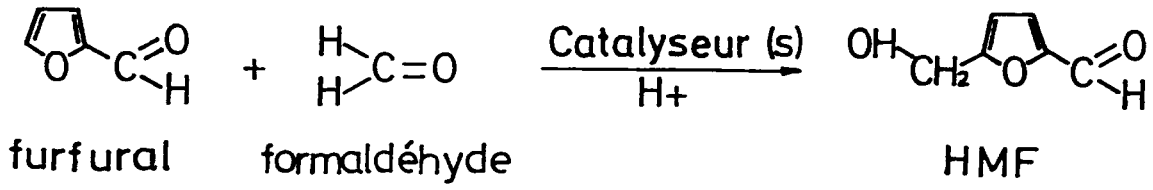
L'invention vise également un procédé et une installation de fabrication sélective du HMF à partir de matières d'origine naturelle non susceptibles de fournir des hexoses. Plus particulièrement, l'invention vise à proposer un procédé et une installation permettant d'obtenir le HMF à partir du furfural ou de pentoses précurseurs du furfural issus de ces matières d'origine naturelle (hémicellulose...).

Les inventeurs ont mis en évidence de façon surprenante que contrairement au préjugé généralement admis, il est possible d'obtenir de façon sélective le HMF par hydroxyméthylation du furfural lorsque la réaction est effectuée en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux, notamment acide, tel qu'un tectosilicate sous forme protonique. En effet, les inventeurs ont démontré qu'il est possible de choisir le système catalytique pour favoriser la formation du monomère HMF et prévenir la formation de dimères, polymères et de produits cycliques de condensation. En outre, la réaction peut être effectuée à basse température et en peu de temps.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication sélective d'hydroxyméthylfurfural HMF, caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation du furfural par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux, notamment acide, choisi pour

favoriser la formation du monomère HMF et prévenir la formation de dimères, polymères et produits cycliques de condensation.

La réaction de l'invention est donc la suivante :



Dans toute la présente demande, l'expression "catalyseur solide microporeux" désigne, de façon générale, tout composé minéral d'origine naturelle ou synthétique formé par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres TO_4 avec T représentant au moins deux éléments différents de la classification périodique tels que Si, Al, B, Fe, Ga, Ge, P, etc.. Dans cet enchaînement, les atomes d'oxygène des tétraèdres TO_4 sont en commun avec les tétraèdres voisins.

Un catalyseur solide microporeux est un solide présentant des pores de dimensions généralement inférieures à environ 10^{-9} m, et des sites catalytiques au sein de la structure. A ce titre, il est à noter qu'un catalyseur solide microporeux se distingue des solides macroporeux (dont les pores ont des dimensions généralement supérieures à 10^{-8} m) tels que les résines, et des solides mésoporeux (dont les pores ont des dimensions généralement comprises entre 2.10^{-9} m et 10^{-8} m).

Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins un catalyseur solide microporeux présentant un réseau de canaux et cavités bidimensionnel unidirectionnel, ou monodimensionnel. Un réseau bidimensionnel est un réseau dans lequel les canaux s'étendent selon deux directions distinctes. Ce réseau est unidirectionnel lorsque les passages de molécules à travers le solide ne peuvent se faire que dans l'une des

directions, les canaux de l'autre direction étant trop petits pour être traversés par les molécules. Un réseau monodimensionnel est un réseau qui présente des canaux s'étendant tous selon une même direction, par exemple un réseau en nid d'abeilles. Avantageusement et selon l'invention, on utilise au moins un catalyseur solide microporeux dont les canaux et les cavités présentent tous au moins une dimension inférieure à 7.5 10^{-10} m.

Parmi les catalyseurs solides microporeux utilisables dans le cadre de l'invention, on peut citer notamment les tectosilicates, et plus particulièrement les zéolithes (aluminosilicates). On peut aussi néanmoins utiliser des borosilicates ou des aluminophosphates ou des silicoaluminophosphates.

Les tectosilicates sont des composés microporeux caractérisés par une structure comportant :

- une charpente tridimensionnelle formée par l'enchaînement de tétraèdres TO_4, SiO_4, T représentant un élément de la classification tel que Al, B, Ga, Ge, ... et,

- un réseau monodimensionnel, bidimensionnel, ou tridimensionnel de canaux et cavités de dimensions moléculaires contenant des cations de compensation éventuels, de l'eau ou d'autre molécules ou sels.

Selon l'invention, on choisit un (des) tectosilicate(s) catalytique(s) sous forme protonique qui n'adsorbe(nt) pas notablement le HMF.

Avantageusement et selon l'invention, on effectue l'hydroxyméthylation du furfural par une solution aqueuse de formaldéhyde à une température comprise entre 25° C et 100° C en présence d'au moins une zéolithe sous forme protonique à faible teneur en aluminium, notamment ayant un rapport molaire Si/Al supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 100 à titre de catalyseur solide microporeux.

Plus particulièrement et selon l'invention on utilise au moins une zéolithe choisie dans le groupe

formé des mordénites ou des mazzites, à titre de tectosilicate catalysant la réaction.

Avantageusement et selon l'invention, on effectue la réaction à basse température, notamment à une température de l'ordre de, ou inférieure à 65° C. La température de réaction est cependant supérieure à 25° C pour obtenir une conversion suffisante du furfural.

Avantageusement et selon l'invention, on utilise le formaldéhyde sous forme de formol aqueux (solution aqueuse de méthanal à 37 % en masse) en excès.

Selon l'invention, avec le formol aqueux et une température de réaction basse, on utilise une zéolithe acide (sous forme protonique) et hydrophobe.

En outre, avantageusement et selon l'invention, on utilise de 0,1 kg à 2 kg de catalyseur(s) solide(s) par litre de furfural.

Le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre de façon industrielle en effectuant la réaction en continu dans au moins un réacteur multi-contact, tel qu'une colonne pulsée, de réaction/extraction.

Selon l'invention, on fait circuler du furfural en phase liquide à contre-courant d'une solution aqueuse de formaldéhyde et du (des) catalyseur(s).

Avantageusement et selon l'invention, on peut exploiter le fait que le furfural est peu soluble dans l'eau, en utilisant la phase liquide de furfural en excès à titre de solvant d'extraction du HMF produit. On extrait alors le HMF de la phase organique de furfural et de HMF, sortant du réacteur, par distillation et/ou évaporation. Le furfural résiduel peut être recyclé. On obtient alors le HMF parfaitement pur, liquide, dans des conditions extrêmement économiques.

Selon l'invention, pour favoriser l'extraction par le furfural de tout le HMF produit, on ménage une zone de non réaction disposée immédiatement à l'aval de l'entrée d'alimentation du furfural du réacteur. Pour ce faire, on maintient la température inférieure à la température de réaction et/ou on ne fait pas circuler de

catalyseur dans cette zone immédiatement à l'aval de l'entrée d'alimentation du furfural, de façon à assurer l'extraction totale par le furfural du HMF formé lors de la réaction.

En variante et selon l'invention, on peut utiliser un solvant d'extraction du HMF distinct du furfural et on fait circuler ce solvant à co-courant du furfural. On choisit ce solvant pour qu'il soit non réactif vis à vis des produits de départ (furfural, formaldéhyde), insoluble dans l'eau, moins dense que l'eau, plus volatile que le HMF, et pour que la solubilité du HMF dans ce solvant soit nettement plus importante que la solubilité du HMF dans la phase liquide de formaldéhyde l'eau. Parmi les solvants utilisables, on peut citer les alcools saturés ramifiés en C_5, par exemple un alcool amylique.

L'invention concerne aussi une installation de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

Une installation selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un réacteur continu multi-contact vertical -notamment une colonne pulsée- de réaction/extraction, comprenant des moyens d'alimentation en continu de formaldéhyde en solution aqueuse en partie haute, des moyens d'alimentation en continu de catalyseur(s) solide(s) microporeux en partie haute, des moyens d'alimentation en continu de furfural en partie inférieure ou intermédiaire, et des moyens d'évacuation en continu en partie haute d'une phase liquide chargée en HMF formé.

L'installation selon l'invention comporte des moyens de séparation (par distillation et/ou évaporation) du HMF formé de la phase liquide sortant du réacteur.

Selon l'invention, l'installation comporte des moyens de recyclage du formaldéhyde, du furfural et du(des) catalyseur(s) solide(s) microporeux récupérés en sortie du réacteur en excès. En outre, l'installation selon l'invention est caractérisée en ce que les moyens d'alimentation en furfural sont disposés à l'extrémité

inférieure du réacteur, le furfural jouant le rôle de solvant d'extraction du HMF formé. Selon l'invention, le réacteur comporte une zone inférieure de non réaction permettant l'extraction complète du HMF formé.

L'invention concerne aussi un procédé et une installation comprenant en combinaison tout ou partie des caractéristiques mentionnées ci-dessus ou ci-après.

De façon surprenante, l'invention permet d'obtenir le HMF pur en évitant toute condensation ultérieure en dimères, polymères...

Bien qu'aucune explication définitive ne puisse être donnée à ce résultat, on pense que l'emploi d'un catalyseur solide microporeux conforme à l'invention favorise la formation du cation intermédiaire $H_2C^+ - OH$, autorise une faible température de réaction, et empêche les condensations ultérieures.

L'invention permet ainsi de fabriquer de façon sélective du HMF à partir du furfural, matière première peu coûteuse et abondante issue de certains végétaux ou obtenu à partir de pentoses issus de végétaux. A ce titre l'invention fournit donc un procédé de production industrielle du HMF alternatif aux procédés de préparation du HMF à partir des hexoses.

En outre, grâce à l'invention, on peut obtenir le HMF avec une grande pureté, par distillation et/ou évaporation. En particulier, la température de réaction étant très faible (inférieure à 100° C, et même à 65° C) la formation de sous-produits de dégradation tels que les humines est évitée. Dès lors, aucune étape ultérieure de séparation de ces sous-produits n'est à prévoir. Dans le réacteur multicontact, le HMF produit est entraîné très rapidement, au fur et à mesure de sa formation, dans la phase liquide d'extraction (furfural ou solvant), limitant ainsi les condensations ultérieures.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante des exemples et de la description qui se réfère aux figures annexées dans lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de mise en oeuvre du procédé selon une première variante de l'invention,

- la figure 2 est une vue schématique d'une installation de mise en oeuvre du procédé selon une deuxième variante de l'invention.

La figure 1 représente une installation selon l'invention dans laquelle on utilise le furfural liquide à titre de solvant d'extraction du HMF formé.

Cette installation comprend une colonne pulsée 1 verticale alimentée en continu par les produits de départ (formaldéhyde et furfural) et par le(s) catalyseur(s) solide(s) microporeux qui se présente(nt) dans l'exemple représenté figure 1, sous forme extrudée c'est-à-dire en morceaux (tronçons, cylindres, billes, granulés,...).

Les colonnes pulsées sont des dispositifs connus multi-contacts verticaux de séparation ou d'extraction dans lesquels on peut entretenir des pulsations. La colonne pulsée 1 de l'installation est par exemple une colonne telle que décrite dans le document "Pulsed perforated-plate columns", D.H. Logsdail, M.J. Slater, Handbook of Solvent Extraction, Teh C.Lo Malcolm H.I. Baird, Carl Hanson, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991, 11-2, p 355-372, incorporé par référence à la présente description.

Il est à noter que dans un procédé selon l'invention, la colonne pulsée 1 fait office non pas uniquement de séparateur, mais également et surtout de réacteur multicontact continu. On réalise ainsi simultanément la réaction et l'extraction sélective du HMF dans la colonne pulsée 1 en une seule étape et à basse température.

Le formaldéhyde est alimenté en continu par une entrée 2 en partie haute, notamment à l'extrémité supérieure 3, de la colonne 1, à partir d'une source 4 continue de formaldéhyde, notamment de formol aqueux.

Le catalyseur solide microporeux extrudé

est introduit en continu par une entrée 5 en partie haute, notamment à l'extrémité supérieure 3, de la colonne 1, à partir d'une source 6 continue de catalyseur.

Le furfural liquide est introduit en continu par une entrée 7 en partie basse, notamment à l'extrémité inférieure 8, de la colonne 1, à partir d'une source 9 continue de furfural liquide.

Le catalyseur se présentant en morceaux, la colonne 1 est du type garnie paniers-couronnes entre son extrémité supérieure 3 et une sortie 10 du catalyseur ménagée en position intermédiaire. Un tamis 11 interposé dans la colonne 1 permet d'extraire le catalyseur en morceaux par cette sortie 10 hors de la colonne 1. Entre le tamis 11 et l'extrémité inférieure 8, la colonne 1 peut être du type garnie disques-couronnes.

Le furfural peu miscible dans la phase aqueuse de formaldéhyde forme une phase organique qui se charge en HMF formé, au fur et à mesure de son ascension à contre-courant de la phase aqueuse. Cette phase organique (furfural + HMF) est évacuée par une sortie 12 en continu en partie haute, notamment à l'extrémité supérieure 8 de la colonne 1. Le HMF est ensuite extrait de cette phase liquide organique par passage dans un dispositif 13 de distillation ou d'évaporation sous vide partiel, et est obtenu liquide. Il est à noter que le HMF a un point d'ébullition plus élevé que celui du furfural et du formaldéhyde. Dès lors, il est obtenu avec une grande pureté en 14.

En dessous du tamis 11, la colonne 1 comporte une zone inférieure de non réaction 15 disposée immédiatement à l'aval, dans le sens de circulation du furfural, de l'entrée 7 d'alimentation du furfural dans la colonne 1. Dans cette zone 15 exempte de catalyseur s'étendant entre l'entrée 7 du furfural et le tamis 11, la réaction d'hydroxyméthylation ne se produit pas. En variante ou en combinaison, et notamment dans la variante où le catalyseur est utilisé sous forme pulvérulente, on maintient la température dans cette zone 15 en dessous de

la température minimale de réaction, par exemple en dessous de 25° C.

Ainsi, le furfural pur introduit en bas de colonne solubilise tout le HMF produit entraîné par la phase aqueuse dans la zone 15.

Une sortie 16 d'évacuation de la phase aqueuse est prévue en bas de colonne, à l'extrémité inférieure 8. Cette phase aqueuse extraite de la colonne 1 passe dans un dispositif de distillation 17 permettant de séparer le formaldéhyde recyclé à l'entrée 2 supérieure par une canalisation 18, le furfural dissous recyclé à l'entrée 8 inférieure par une canalisation 19, et l'eau distillée évacuée en 20.

Egalement, le catalyseur extrait en 10 de la colonne 1 peut être recyclé à l'entrée 5 supérieure après passage dans un dispositif de régénération 21.

Et le furfural séparé du HMF obtenu à la sortie du dispositif 13 de distillation et/ou évaporation est recyclé à l'entrée inférieure 8 par une canalisation 22.

Le furfural est alimenté en excès dans la colonne 1 pour qu'il puisse faire simultanément office de solvant d'extraction du HMF formé.

Le formaldéhyde est alimenté aussi en fort excès pour assurer une conversion maximale du furfural.

Le catalyseur solide qui est notamment un tectosilicate ou un mélange de tectosilicates, plus particulièrement une mordénite, est introduit dans la colonne 1 à raison d'un taux de 0,1 kg à 2 kg par litre de furfural.

La colonne pulsée 1 est contrôlée en température par un dispositif de contrôle thermique (non représenté). La température dans la colonne 1 est ajustée entre 25° C et 100° C, notamment de l'ordre de 65° C, ou inférieure à 65° C.

La variante de la figure 2 diffère de celle de la figure 1 en ce que :

- on utilise un tiers solvant pour extraire

le HMF produit, et non le furfural lui-même,

- le catalyseur est utilisé sous forme pulvérulente en suspension dans la solution aqueuse de formol à laquelle il est mélangé dans un mélangeur 23 avant introduction par une entrée supérieure 24 commune dans la colonne 1 à son extrémité supérieure 3 ; la colonne 1 est du type garnie disques-couronnes sur toute sa hauteur ; la phase aqueuse avec le catalyseur en suspension est récupérée à la sortie inférieure 16 de la colonne 1 et est passée dans un dispositif de séparation solide/liquide 25, notamment par centrifugation, permettant de récupérer d'un côté le catalyseur solide recyclé dans le mélangeur 23 d'entrée, et de l'autre la solution aqueuse ensuite traitée dans le dispositif de distillation 17 permettant de séparer le formaldéhyde ensuite recyclé par la conduite 18, le furfural ensuite recyclé par la conduite 19, et le solvant d'extraction du HMF recyclé par une conduite 26.

Le solvant d'extraction est introduit en continu par une entrée 27 à l'extrémité inférieure 8 de la colonne 1, à partir d'une source 28 fournissant ce solvant en continu. A titre d'exemple de solvant, on utilise un solvant plus volatil que le HMF, insoluble dans l'eau, moins dense que l'eau, dans lequel la solubilité du HMF est nettement plus importante que celle du HMF dans la phase liquide de formaldéhyde, et insensible à l'hydroxyméthylation, c'est-à-dire non réactif vis à vis du formaldéhyde, du furfural et du catalyseur. On peut utiliser par exemple des alcools saturés ramifiés en C_5, notamment un alcool amylique.

Le furfural est alimenté en continu à partir de la source 9 continue dans la colonne 1 par une entrée 29 disposée au-dessus de l'entrée 27 du solvant, à une distance suffisante pour assurer l'extraction complète du HMF formé par solubilisation dans le solvant dans la zone inférieure 30 de la colonne 1 où aucune réaction ne se produit plus entre les entrées 27, 29.

Après la sortie de la phase organique (solvant chargé en HMF) par la sortie 12 supérieure de la

colonne, le HMF est séparé du solvant dans le dispositif 13 de distillation et/ou évaporation, et est fourni en continu à l'état pur en 14. Le solvant récupéré est refroidi dans un refroidisseur 31 puis recyclé à l'entrée 27 inférieure par la conduite 32.

Il est à noter que les seuls produits formés sont le HMF et l'excès d'eau. Le procédé selon l'invention est donc particulièrement propre.

En outre, l'installation selon l'invention est extrêmement simple, compacte et peu coûteuse en investissements et à l'utilisation.

EXEMPLE 1 :

Dans cet exemple, on produit le HMF à partir du furfural et de formol aqueux en présence de mordénite ayant un rapport Si/Al de 100.

6 ml de formol aqueux et 2 g de mordénite sont placés dans un ballon à deux tubulures muni d'un agitateur magnétique (750 tours par minute) et surmonté d'un réfrigérant à eau. Le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté à la température de 100° C. Après 0,5 h d'agitation, 1 ml de furfural est ajouté goutte à goutte dans le milieu. L'analyse quantitative du furfural et du HMF est effectuée par chromatographie en phase gazeuse (étalonnage par l'alcool benzylique) ou en phase liquide.

Après 3,75 h de réaction, on mesure une sélectivité en HMF de 46 % (molaire) et une conversion du furfural de 76 % (molaire). Il est à noter que la quantité HMF éventuellement adsorbée par la mordénite n'a pas été mesurée.

EXEMPLE 2 :

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1 mais en introduisant le furfural simultanément au formol et à la mordénite, on mesure après un temps de réaction de 3,75 h, une sélectivité en HMF de 42 % avec une conversion du furfural de 77 %.

EXEMPLE 3 :

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 2 mais en introduisant 1 g de mordénite (au lieu

de 2 g), on mesure après 6,5 h de réaction, une sélectivité en HMF de 43 % avec une conversion du furfural de 48 %.

EXEMPLE 4 :

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 mais avec une température de réaction maintenue à 65° C (au lieu de 100° C), on mesure après 16,5 h de réaction une sélectivité en HMF de 50 % avec une conversion du furfural de 26 %.

EXEMPLE 5 :

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 3 mais en remplaçant la mordénite par 1 g de mordénite de rapport Si/Al égal à 49, on mesure après 5 h de réaction une sélectivité en HMF de 33 % pour une conversion du furfural de 14 %.

Ces exemples démontrent qu'il est possible d'obtenir le HMF pur en une étape grâce à une installation de fabrication en continu selon l'invention telle que représentée dans des conditions économiques par hydroxyméthylation du furfural en présence d'un tectosilicate hydrophobe tel qu'une mordénite sous forme protonique.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication sélective d'hydroxyméthylfurfural HMF, caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation du furfural par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux choisi pour favoriser la formation du monomère HMF et prévenir la formation de dimères, polymères et produits cycliques de condensation.

2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un catalyseur solide microporeux acide.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un catalyseur solide microporeux présentant un réseau de canaux et cavités bidimensionnel unidirectionnel, ou monodimensionnel.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 et 3, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un catalyseur solide microporeux dont les canaux et les cavités présentent tous au moins une dimension inférieure à $7,5\ 10^{-10}$ m.

5/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un tectosilicate sous forme protonique à titre de catalyseur solide microporeux.

6/ - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise une mordénite à titre de catalyseur.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation de furfural par une solution aqueuse de formaldéhyde à une température comprise entre 25° C et 100° C en présence d'au moins une zéolithe sous forme protonique ayant un rapport Si/Al supérieur ou égal à 15 et inférieur ou égal à 100, à titre de catalyseur solide microporeux.

8/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une

température de l'ordre de, ou inférieure à 65° C.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'on utilise du formol aqueux en excès à titre de formaldéhyde.

10/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,1 kg à 2 kg de catalyseur solide par litre de furfural.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction en continu dans au moins un réacteur (1) multi-contact -notamment une colonne pulsée- de réaction/extraction.

12/ - Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on fait circuler du furfural en phase liquide à contre-courant d'une solution aqueuse de formaldéhyde et du (des) catalyseur(s) solide(s) microporeux.

13/ - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'on utilise la phase liquide de furfural à titre de solvant d'extraction du HMF, et en ce qu'on extrait le HMF de la phase organique sortant du réacteur par distillation et/ou évaporation.

14/ - Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que, dans une zone (15) de non réaction disposée immédiatement à l'aval de l'entrée (7) d'alimentation du furfural du réacteur (1), on maintient la température inférieure à la température de réaction et/ou on ne fait pas circuler de catalyseur, de façon à assurer l'extraction totale par le furfural du HMF formé lors de la réaction.

15/ - Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'on utilise un solvant d'extraction du HMF distinct du furfural et en ce qu'on fait circuler ce solvant à co-courant du furfural.

16/ - Installation de mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un réacteur (1) continu multi-contact vertical -notamment une colonne pulsée- de

réaction/extraction, comprenant des moyens (2, 24) d'alimentation en continu de formaldéhyde en solution aqueuse en partie haute, des moyens (5, 24) d'alimentation en continu de catalyseur(s) solide(s) microporeux en partie haute, des moyens (7, 29) d'alimentation en continu de furfural en partie inférieure ou intermédiaire, et des moyens (12) d'évacuation en continu en partie haute d'une phase liquide chargée en HMF formé.

17/ - Installation selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens (13) de séparation par distillation et/ou évaporation du HMF de la phase liquide sortant du réacteur (1).

18/ - Installation selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens (17, 18, 19, 22, 10, 21, 25, 26, 32) de recyclage du formaldéhyde, du furfural et du(des) catalyseur(s) solide(s) microporeux récupérés en sortie du réacteur (1) en excès.

19/ - Installation selon l'une des revendications 16 à 17, caractérisée en ce que les moyens (7) d'alimentation en furfural sont disposés à l'extrémité inférieure (8) du réacteur, le furfural jouant le rôle de solvant d'extraction du HMF formé.

20/ - Installation selon l'une des revendications 16 à 19, caractérisée en ce que le réacteur (1) comporte une zone inférieure (15, 30) de non réaction permettant l'extraction complète du HMF formé.

Fig 1

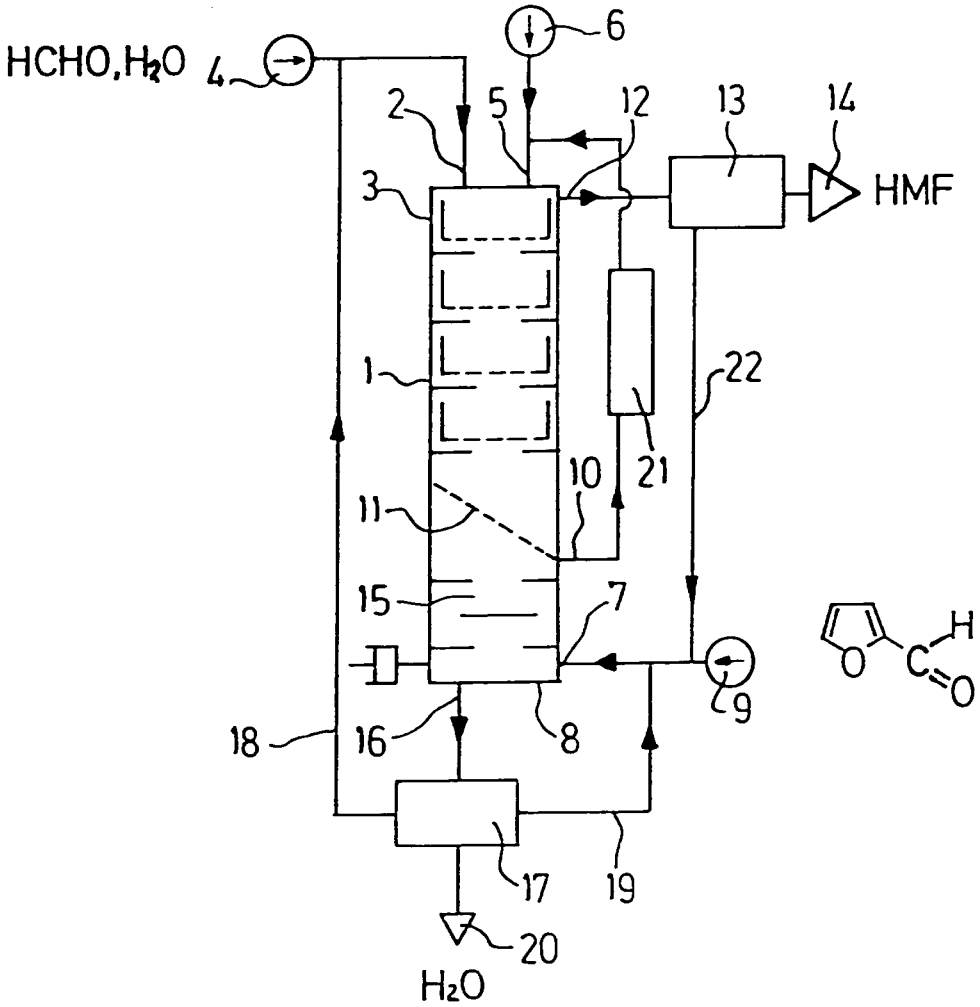
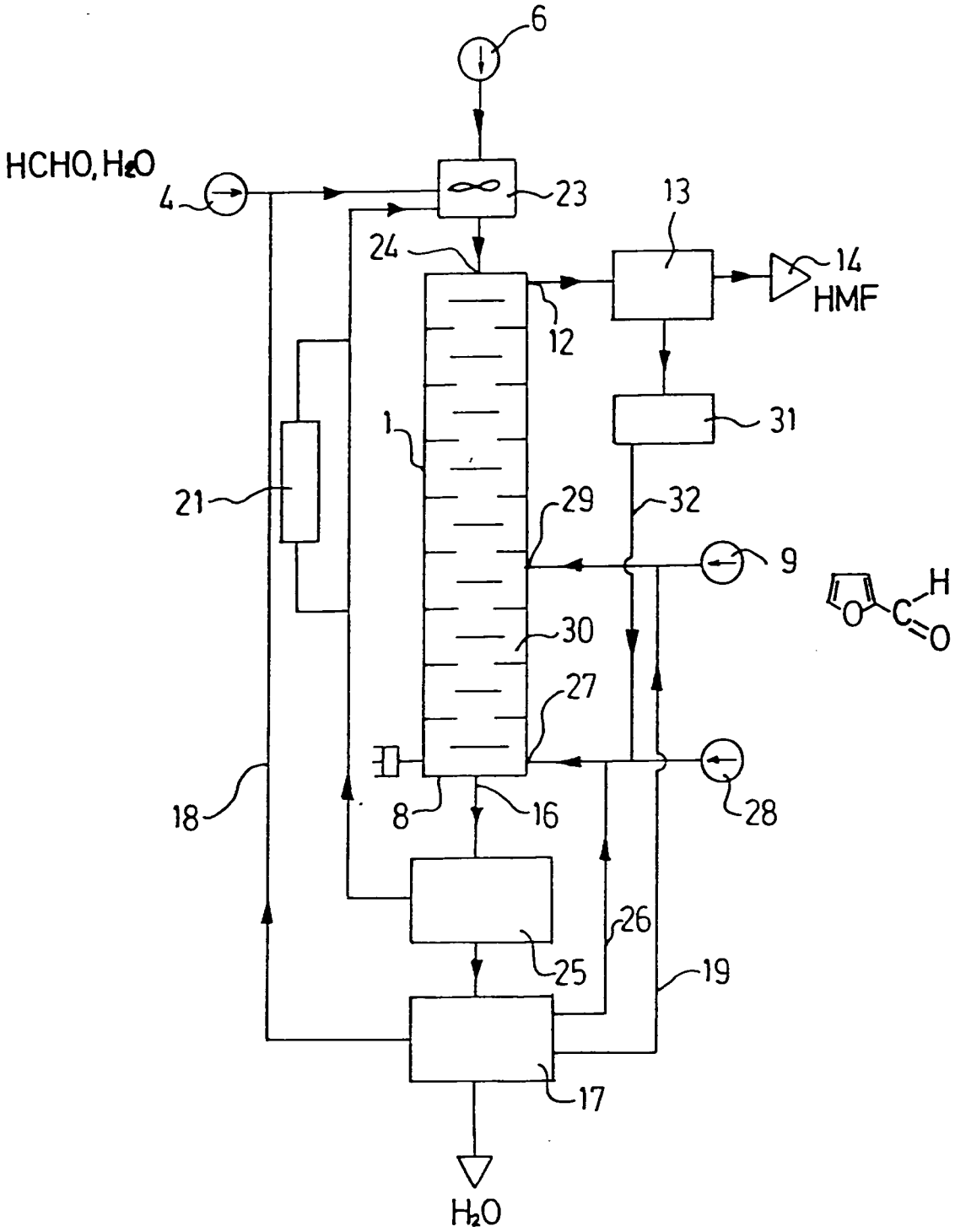

HCHO,H₂O
4
6
2
5
12
13
14
HMF
3
1
22
21
10
11
15
7
9
18
16
8
17
19
20
H₂O
O
C
H
O

Fig 2


6
HCHO, H₂O
4
23
13
24
14
HMF
12
31
1
21
29
32
9
30
27
28
18
8
16
26
25
19
17
H₂O

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2741344
N° d'enregistrement national

FA 521473
FR 9513829

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendications concernées de la demande examinée
Y	WO-A-92 10486 (C.E.A.) * le document en entier, en particulier pages 3-7 * ---	1-20
Y	EP-A-0 230 250 (SÜDDEUTSCHE ZUCKER-AG.) * le document en entier * ---	1-20
Y	US-A-3 483 228 (J.D. GARBER ET AL.) * le document en entier * ---	1-20
A	FR-A-2 664 273 (BEGHIN-SAY (S.A.)) * le document en entier * ---	1-20
A	FR-A-2 464 260 (ROQUETTE FRERES) * le document en entier * ---	1-20
A	FR-A-2 551 754 (ROQUETTE FRERES) * revendications * -----	1-20

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
C07D

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
28 Juin 1996	Chouly, J

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant