(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 741 343**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **95 13827**

(51) Int Cl[6] : C 07 D 307/42

(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.

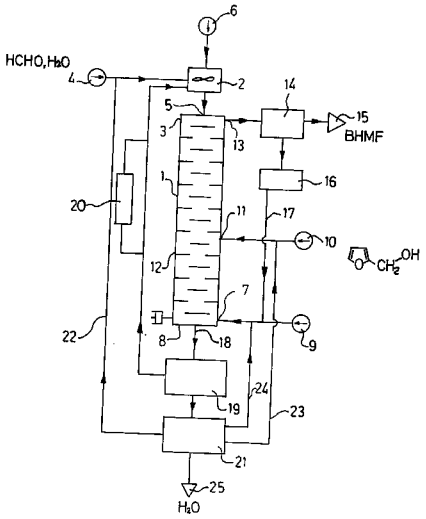
(72) **Inventeur(s) :** BOULET OLIVIER, EMO ROMANE, FAUGERAS PIERRE, JOBELIN ISABELLE, LAPORTE FRANCOISE, LECOMTE JEROME, MOREAU CLAUDE, ROUX MARIE CLAUDE ep. NEAU, ROUX GABRIEL et SIMMINGER JEROME.

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

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

(54) PROCEDE ET INSTALLATION DE FABRICATION SELECTIVE DE BIS (2,5-HYDROXYMETHYL) FURANE PAR HYDROXYMETHYLATION DE L'ALCOOL FURFURYLIQUE.

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication sélective de bis (2,5-hydroxyméthyl) furane BHMF par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux choisi pour favoriser la formation du monomère BHMF 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 2 741 343 - A1

PROCEDE ET INSTALLATION DE FABRICATION SELECTIVE DE Bis (2,5-HYDROXYMETHYL) FURANE PAR HYDROXYMETHYLATION DE L'ALCOOL FURFURYLIQUE

L'invention concerne un procédé et une installation de fabrication sélective de bis (2,5-hydroxyméthyl) furane BHMF.

Le BHMF est un composé important en chimie organique. En particulier, il peut constituer un précurseur pour la fabrication de nombreux polymères (polyuréthanes, polyesters, résines furaniques...) ou monomères (diol tétrahydrofuranique BHMTHF, lui-même précurseur de polymères résistants aux ultra-violets, de comonomères de résines de fonderie...). Il sert dans la préparation de médicaments, de composés couronnés et peut aussi être utilisé directement, par exemple comme agent de réticulation.

Néanmoins, le BHMF reste un composé coûteux. En effet, le BHMF étant très réactif, la réaction d'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en présence d'un catalyseur acide tel qu'une résine acide est peu sélective en monomère BHMF et conduit systématiquement aussi aux trimères ou aux quadrimères, produits par les condensations successives (voir par exemple la publication "Hydroxymethylation of furan and its derivatives in the presence of cation-exchange resins", IOVEL et al., Journal of Molecular Catalysis, 37 (1989) 91-103). Le rendement de la réaction en BHMF reste donc faible (inférieur à 30 %) et nécessite de nombreuses étapes ultérieures de séparation et de purification.

Dès lors, on a renoncé jusqu'à maintenant à synthétiser le BHMF par condensation directe de l'alcool furfurylique. Divers autres procédés de synthèse du BHMF ont été proposés dans la littérature :

- à partir de carbohydrates par hydrolyse acide, réaction coûteuse et produisant de nombreux sous-produits de dégradation,
- à partir de l'hydroxyméthyl-5 furane

carboxaldéhyde-2 (HMF), composé lui-même réactif, coûteux et délicat à obtenir),

- à partir du 2,5 diformyl furane (FDC) également coûteux et délicat à obtenir.

Ainsi, ces procédés connus utilisent des produits de départ qui sont soit des dérivés furaniques non usuels et coûteux, soit des hexoses ou des précurseurs d'hexoses, la réaction étant peu sélective en HMF. Dans ce dernier cas, il est à noter que le BHMF ne peut pas être obtenu à partir de matières d'origine naturelle riches en pentoses ou en précurseurs de pentoses (par exemple hémicellulose, ...).

Au contraire, l'alcool furfurylique est un composé courant et peu coûteux obtenu facilement à partir de matières naturelles riches en pentoses ou en précurseurs de pentoses.

L'invention vise donc à pallier ces inconvénients en proposant un procédé et une installation de fabrication sélective du BHMF dans des conditions économiques compatibles avec une exploitation industrielle, notamment en continu, avec des valeurs de sélectivité en BHMF et de conversion, donc de rendement en BHMF suffisamment élevées (notamment un rendement supérieur à 50 %), un temps de réaction faible (moins de 10 h, de préférence de l'ordre de 0,5 h à 4h), et des coûts d'investissement faibles.

L'invention vise aussi à proposer un procédé et une installation de fabrication sélective du BHMF en une seule étape à basse température par hydroxyméthylation en catalyse acide, et qui permette d'éviter la formation des produits des condensations ultérieures et des produits de dégradation.

L'invention vise également un procédé et une installation de fabrication sélective du BHMF 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 BHMF à partir de l'alcool furfurylique ou de

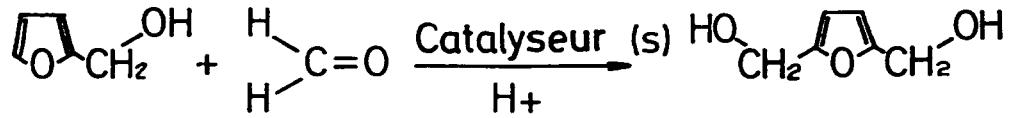
pentoses précurseurs de l'alcool furfurylique issus de ces matières d'origine naturelle.

Les inventeurs ont mis en évidence de façon surprenante que contrairement au préjugé généralement admis, il est possible d'obtenir de façon sélective le BHMF par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique, lorsque la réaction est effectuée en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux, notamment un catalyseur solide microporeux acide, tel qu'un tectosilicate sous forme protonique. En effet, il est possible de choisir le système catalytique pour favoriser la formation du monomère BHMF et prévenir la formation de dimères, trimères, ou polymères et de produits cycliques de condensation.

En outre, la réaction peut être effectuée à basse température en peu de temps.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication sélective de bis (2,5-hydroxyméthyl) furane BHMF caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux, notamment acide, choisi pour favoriser la formation du monomère BHMF et empêcher la formation de dimères, polymères et produits cycliques de condensation.

La réaction mise en oeuvre dans le procédé de l'invention est donc la suivante :



Alcool furfurylique formaldéhyde BHMF

Dans toute la présente demande, l'expression "catalyseur solide microporeux" désigne, de façon générale, tout composé minéral formé par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres TiO_4, Ti représentant au moins deux éléments différents de la classification périodique des éléments, tels que Si, Al, B, Ga, Ge, P, etc.. Dans cet enchaînement, les atomes d'oxygène des tétraèdres TiO_4 sont en commun avec les tétraèdre 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 sa 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 sous forme protonique, 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 et 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'autres molécules ou sels.

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

Avantageusement et selon l'invention on effectue l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique 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.

Plus particulièrement et selon l'invention on utilise, à titre de catalyseur, au moins une zéolithe choisie dans le groupe des mordénites, des faujasites, des mazzites, et des zéolithes à structure MFI, telles que la ZSM-12. Parmi les mordénites utilisables dans un procédé selon l'invention, on peut utiliser une mordénite à faible teneur en aluminium, et notamment de rapport Si/Al pouvant varier entre 15 et 100.

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 de l'alcool furfurylique.

Selon l'invention, on met tout d'abord le formaldéhyde au contact du(des) catalyseur(s) à la température de réaction, et on ajoute ensuite l'alcool furfurylique. Avantageusement et selon l'invention, on met préalablement le formaldéhyde au contact du(des) catalyseur(s) pendant une durée de contact d'au moins 10 min, notamment de l'ordre de 0,5 h.

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) microporeux acide(s) par litre d'alcool furfurylique.

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

Selon l'invention, on fait circuler l'alcool furfurylique à contre-courant d'une solution aqueuse de formaldéhyde et du(des) catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s).

Avantageusement et selon l'invention, on utilise le(s) catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s) formé(s), notamment du(des) tectosilicate(s) -sous forme divisée notamment pulvérulente- et on mélange la poudre du(des) catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s) en suspension dans la solution aqueuse de formaldéhyde avant introduction en continu dans le réacteur.

Selon l'invention, on extrait le BHMF dans un solvant d'extraction choisi pour être non réactif vis-à-vis de l'alcool furfurylique et du formaldéhyde, insoluble dans l'eau, moins dense que l'eau, plus volatil que le BHMF, et pour que la solubilité du BHMF dans ce solvant soit nettement plus importante que la solubilité du BHMF dans la phase liquide de formaldéhyde. On fait circuler ce solvant à contre-courant de la solution aqueuse de formol, à co-courant de l'alcool furfurylique, et on sépare le BHMF formé dissous dans le solvant après sa sortie du réacteur par distillation et/ou évaporation. Parmi les solvants utilisables, on peut citer les alcools saturés ramifiés en C_5, par exemple un alcool amylique.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir du BHMF pur avec une sélectivité en BHMF supérieure à 90 % (molaire) et une conversion de l'alcool furfurylique supérieure à 80 % (molaire), c'est-à-dire un rendement en BHMF supérieur à 72 %.

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 multicontact vertical -notamment une colonne pulsée- de réaction/extraction,
- un mélangeur adapté pour être relié à une source continue de formaldéhyde en solution aqueuse et à une source continue de catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s) sous forme pulvérulente et délivrant un mélange de solution aqueuse de formaldéhyde et de catalyseur(s) en suspension,
- des moyens d'alimentation en continu de la solution issue du mélangeur à une première extrémité supérieure du réacteur,
- des moyens d'alimentation en continu du solvant d'extraction du BHMF formé à une deuxième extrémité inférieure du réacteur,
- des moyens d'alimentation en continu d'alcool furfurylique dans le réacteur entre la première et la deuxième extrémité,
- des moyens d'évacuation en continu hors du réacteur du solvant chargé en BHMF, disposés au moins au voisinage de la première extrémité supérieure,
- des moyens d'évacuation en continu hors du réacteur des liquides à la deuxième extrémité inférieure,
- un dispositif de séparation par distillation et/ou évaporation du solvant chargé en BHMF formé, ce dispositif étant disposé à l'aval des moyens d'évacuation en continu du solvant chargé en BHMF.

L'installation selon l'invention est en outre caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens de recyclage du formaldéhyde, de l'alcool furfurylique, du solvant et du(des) catalyseur(s) solides(s) microporeux acide(s) récupérés en sortie du réacteur en excès.

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 BHMF pur en évitant toute condensation ultérieure en dimères, polymères... Bien qu'aucune explication définitive ne puisse être donnée à ce résultat, on pense qu'un catalyseur solide microporeux acide 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 BHMF à partir de l'alcool furfurylique, matière première peu coûteuse et abondante issue de certains végétaux, ou obtenue à partir de pentoses issus de végétaux. A ce titre, l'invention fournit donc un procédé de production industrielle en masse du BHMF.

En outre, grâce à l'invention, on peut obtenir le BHMF 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. Egalement, dans le réacteur multicontact, le BHMF produit est entraîné très rapidement au fur et à mesure de sa formation, ce qui limite 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 à la figure unique annexée qui est une vue schématique d'une installation de mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

L'installation selon l'invention représentée sur la figure comprend une colonne pulsée 1 verticale alimentée en continu par les produits de départ (formaldéhyde et alcool furfurylique), par le(s) catalyseur(s) solide(s), et par le solvant d'extraction du BHMF.

Les colonnes pulsées sont des dispositifs connus multicontact verticaux de séparation ou d'extraction dans lesquels on peut entretenir des pulsations. La colonne pulsée 1 de l'installation selon l'invention 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 BHMF dans la colonne pulsée en une seule étape et à basse température.

Le catalyseur solide est utilisé sous forme pulvérulente en suspension dans la solution aqueuse de formol à raison de 0,1 kg à 2 kg par litre d'alcool furfurylique. En conséquence, la colonne pulsée 1 est avantageusement du type à garnissage dit disques et couronnes. L'amplitude et la fréquence des pulsations de la colonne pulsée 1 sont ajustées et contrôlées pour que le catalyseur solide pulvérulent circule en suspension fixe dans la solution liquide de formol, c'est-à-dire en même temps qu'elle à travers la colonne pulsée 1.

Le catalyseur solide microporeux acide pulvérulent qui est notamment un tectosilicate ou un mélange de tectosilicates sous forme protonique, est alimenté en continu à partir d'une source 6 continue de catalyseur (par exemple une trémie). Ce catalyseur est introduit dans un mélangeur 2 qui est également alimenté en continu à partir d'une source 4 continue de forme aldéhyde en solution aqueuse, notamment du formol aqueux. Avantageusement, le mélangeur 2 est adapté pour que le temps moyen de séjour du formaldéhyde et du catalyseur dans ce mélangeur 2, c'est-à-dire le temps moyen de contact

préalable dans le mélangeur 2, soit supérieur à 10 min, notamment de l'ordre de 0,5 h. La solution aqueuse de formol aqueux incorporant le catalyseur solide en suspension issue du mélangeur 2 est introduite en continu par une entrée 5 en partie haute de la colonne pulsée 1, notamment à l'extrémité supérieure 3 de cette colonne pulsée 1. Le formaldéhyde est alimenté en excès dans la colonne 1.

Le solvant d'extraction du BHMF formé est alimenté en continu en partie basse de la colonne pulsée 1, notamment à l'extrémité inférieure 8 de la colonne pulsée 1, par une entrée 7 reliée à une source continue 9 de solvant.

A titre d'exemple de solvant, on peut utiliser tout solvant plus volatil que le BHMF, insoluble dans l'eau et moins dense que l'eau, insensible à la réaction d'hydroxyméthylation, et dans lequel la solubilité du BHMF formé est beaucoup plus importante que la solubilité du BHMF dans la phase liquide de formaldéhyde. On peut utiliser par exemple des alcools saturés ramifiés en C_5, notamment un alcool amylique.

L'alcool furfurylique est alimenté en continu et en excès dans la colonne pulsée 1 à partir d'une source 10 continue d'alcool furfurylique, par une entrée 11 d'alimentation disposée au-dessus de l'entrée 7 de solvant, à une distance suffisante pour assurer l'extraction complète du BHMF formé par solubilisation dans le solvant dans la zone inférieure 12 de la colonne 1 où aucune réaction ne se produit (entre les entrées 7 et 11).

Au fur et à mesure de son ascension à contre-courant de la solution de formol, le solvant d'extraction se charge en BHMF formé. Le mélange résultant (solvant + BHMF formé) est extrait de la colonne pulsée 1 à son extrémité supérieure 3 par une sortie d'évacuation en continu 13.

Le BHMF formé est ensuite extrait de cette phase liquide organique par passage dans un dispositif 14 de distillation et/ou évaporation sous vide partiel.

Le BHMF est obtenu avec une grande pureté en 15, en continu sous forme liquide ou solide. Il est à noter que le BHMF a un point d'ébullition plus élevé que l'alcool furfurylique et que le formaldéhyde. La solution de laquelle le BHMF a été séparée par le dispositif 14 est passée dans un refroidisseur 16, puis recyclée par une conduite 17 à l'entrée 7 inférieure d'alimentation en continu du solvant en partie basse de la colonne 1.

Une sortie 18 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 tout d'abord dans un dispositif 19 de séparation solide/liquide, notamment par centrifugation, permettant de récupérer le catalyseur solide recyclé dans le mélangeur 2 d'entrée, soit directement, soit par l'intermédiaire d'une étape de régénération par passage dans un dispositif 20 de régénération (par exemple un four de recalcination). La phase liquide est ensuite introduite dans un dispositif de distillation 21 permettant de séparer le formaldéhyde, l'alcool furfurylique, le solvant et l'excès d'eau. La solution aqueuse de formaldéhyde est recyclée par la conduite 22 dans le mélangeur 2 d'entrée en partie haute de la colonne 1. L'alcool furfurylique est également recyclé par une conduite 23 à l'entrée 11 d'alimentation en continu dans la colonne 1. Le solvant est également recyclé par une conduite 24 à l'entrée 7 d'alimentation en continu dans la colonne 1. L'excès d'eau est évacué en 25. Cet excès d'eau peut être également éventuellement recyclé dans le mélangeur 2 dans lequel la proportion d'eau peut être avantageusement ajustée.

Il est à noter que les seuls produits formés sont le BHMF et l'excès d'eau. Le procédé selon l'invention est donc particulièrement propre, et ne produit pas de résidus toxiques.

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 BHMF à partir d'alcool furfurylique et de formol aqueux (solution aqueuse de méthanol comprenant 37 % en masse d'eau) en présence de diverses zéolithes sous forme pulvérulente.

6 ml de formol aqueux, 2 ml d'alcool furfurylique et 0,25 g de zéolithe 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 65° C. L'analyse quantitative des produits de départ et des produits finaux est effectuée par chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide.

Le tableau 1 suivant donne les résultats obtenus (sélectivité en BHMF, conversion de l'alcool furfurylique et temps de réaction) avec les différentes zéolithes pulvérulentes.

TABLEAU 1

Catalyseur	Si/Al	Sélectivité en BHMF (% molaire)	Conversion (% molaire)	Temps de réaction (h)
H-MOR Mordénite sous forme H^+	49	71	39	4
H-MOR Mordénite sous forme H^+	100	52	28	6
H-ZSM5 Zéolithe à structure MFI	25	78	13	1
H-ZSM5 Zéolithe à structure MFI	75	74	13	3
H-ZSM5 Zéolithe à structure MFI	80	26	38	3,5
H-Y-FAU Faujasite Y sous forme H^+	15	49	43	3
H-Y-FAU Faujasite Y sous forme H^+	20	77	19	3,5
Faujasite X sous forme Na Ce	1,5	10	39	23,5

Toutes les zéolithes sous forme protonique fournissent donc des résultats satisfaisants et peuvent faire l'objet d'une optimisation des conditions réactionnelles.

EXEMPLE 2

Dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, on a étudié l'influence de l'ordre d'introduction des produits de départ (1 ml d'alcool furfurylique, 6 ml de formol aqueux et 0,25 g de mordénite sous forme protonique de rapport Si/Al égal à 49, à 65° C).

Dans l'essai 1, le formol aqueux est introduit dans le ballon avec la zéolithe et le mélange est agité 0,5 h. L'alcool furfurylique est ensuite ajouté goutte à goutte dans le milieu.

Dans l'essai 2, l'alcool furfurylique est introduit dans le ballon avec la zéolithe et le mélange est agité 0,5 h. Le formol aqueux est ensuite ajouté goutte à goutte dans le milieu.

Dans l'essai 3, l'alcool furfurylique, le formol aqueux et la zéolithe sont introduits simultanément dans le ballon.

Le tableau 2 donne les résultats obtenus.

TABLEAU 2

Essai	Sélectivité en BHMF (% molaire)	Conversion (% molaire)	Temps de réaction (h)
1	93	42	4,5
2	44	49	5
3	54	44	5

Comme on le voit, les résultats sont nettement meilleurs lorsque le formol et la zéolithe sont mis en contact avant l'introduction de l'alcool furfurylique (essai 1).

EXEMPLE 3

Les conditions de l'essai 1 de l'exemple 2 ont été appliquées avec 1 ml d'alcool furfurylique, 6 ml de formol aqueux et 1 g de zéolithe et avec diverses zéolithes protoniques.

Le tableau 3 donne les résultats obtenus.

TABLEAU 3

Catalyseur	Sélectivité en BHMF (% molaire)	Conversion (% molaire)	Temps de réaction (h)
H-MOR Mordénite sous forme H^+ SI/Al = 11	60	10	2
H-MOR Mordénite sous forme H^+ Si/Al = 49	94	30	0,32
H-MOR Mordénite sous forme H^+ Si/Al = 100	83	76	1
H-ZSM5 Si/Al = 25	86	70	0,5
H-Y-FAU Faujasite Y sous forme H^+ Si/Al = 15	35	62	0,5
H-Y-FAU Faujasite Y sous forme H^+ Si/Al = 20	52	44	0,25

EXEMPLE 4

Les conditions opératoires de l'exemple 3 ont été optimisées en faisant varier les différents paramètres de réaction (quantité d'alcool furfurylique, d'eau, de formol, de catalyseur et température), avec la zéolithe (mordénite sous forme protonique de rapport Si/Al égal à 100).

A 40° C avec 0,125 ml d'alcool

furfurylique, 6 ml de formol aqueux et 0,25 g de zéolithe, on a obtenu une sélectivité en BHMF de 99 % (molaire) pour une conversion de l'alcool furfurylique de 70 % (molaire), soit un rendement en BHMF de 69,3 %, en 0,5 h.

A 65° C avec 0,125 ml d'alcool furfurylique, 6 ml de formol aqueux et 0,25 g de zéolithe, on a obtenu une sélectivité en BHMF de 90 % (molaire) pour une conversion de l'alcool furfurylique de 90 % (molaire), soit un rendement en BHMF de 81 %, en 3 min.

Ces résultats démontrent qu'il est possible d'obtenir le BHMF pur en une étape grâce à une installation de fabrication en continu selon l'invention dans des conditions économiques par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en présence d'un tectosilicate protonique hydrophobe.

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de fabrication sélective de bis (2,5-hydroxyméthyl) furane BHMF caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en présence d'au moins un catalyseur solide microporeux choisi pour favoriser la formation du monomère BHMF et empêcher 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 mono-dimensionnel.

4/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 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 au moins une zéolithe protonique choisie dans le groupe des mordénites, des faujasites, des mazzites, et des zéolithes à structure MFI, à titre de catalyseur solide microporeux.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on effectue l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique 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 tire 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 6, caractérisé en ce qu'on met tout d'abord le formaldéhyde au contact du(des) catalyseur(s) à la température de réaction, et on ajoute ensuite l'alcool furfurylique.

10/ - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'on met préalablement le formaldéhyde au contact du(des) catalyseur(s) pendant une durée de contact d'au moins 10 min, notamment de l'ordre de 0,5 h.

11/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise du formol aqueux en excès à titre de formaldéhyde.

12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise de 0,1 kg à 2 kg de catalyseur(s) solide(s) microporeux par litre d'alcool furfurylique.

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

14/ - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on fait circuler l'alcool furfurylique à contre-courant d'une solution aqueuse de formaldéhyde et du (des) catalyseur(s) solide(s) microporeux.

15/ - Procédé selon l'une des revendications 12 et 14, caractérisé en ce qu'on utilise le (les) catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s) sous forme divisée et en ce qu'on mélange le(les) catalyseur(s) solide(s) microporeux acide(s) en suspension dans la solution de formaldéhyde avant introduction dans le réacteur (1).

16/ - Procédé selon l'une des revendications 12 à 15, caractérisé en ce qu'on extrait le BHMF dans un solvant d'extraction choisi pour être non réactif vis à vis de l'alcool furfurylique et du

formaldéhyde, insoluble dans l'eau, plus volatil que le BHMF, et pour que la solubilité du BHMF dans ce solvant soit nettement plus importante que la solubilité du BHMF dans la phase liquide de formaldéhyde.

17/ - Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on fait circuler le solvant à co-courant de l'alcool furfurylique, et en ce que l'on sépare le BHMF du solvant après la sortie du réacteur (1) par distillation et/ou évaporation.

18/ - Installation de mise en oeuvre d'un procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisée en ce qu'elle comporte :

- au moins un réacteur multicontact (1) vertical -notamment une colonne pulsée- de réaction/extraction,

- un mélangeur (2) adapté pour être relié à une source continue de formaldéhyde en solution aqueuse et à une source continue de catalyseur(s) solide(s) microporeux sous forme pulvérulente et délivrant un mélange de solution aqueuse de formaldéhyde et de catalyseur(s) solide(s) microporeux en suspension,

- des moyens (5) d'alimentation en continu de la solution issue du mélangeur (2) à une première extrémité supérieure (3) du réacteur (1),

- des moyens (7) d'alimentation en continu d'un solvant d'extraction du BHMF à une deuxième extrémité inférieure (8) du réacteur (1),

- des moyens (11) d'alimentation en continu d'alcool furfurylique dans le réacteur (1) entre la première (3) et la deuxième (8) extrémité,

- des moyens (13) d'évacuation en continu hors du réacteur (1) du solvant chargé en BHMF, disposés au moins au voisinage de la première extrémité supérieure (3),

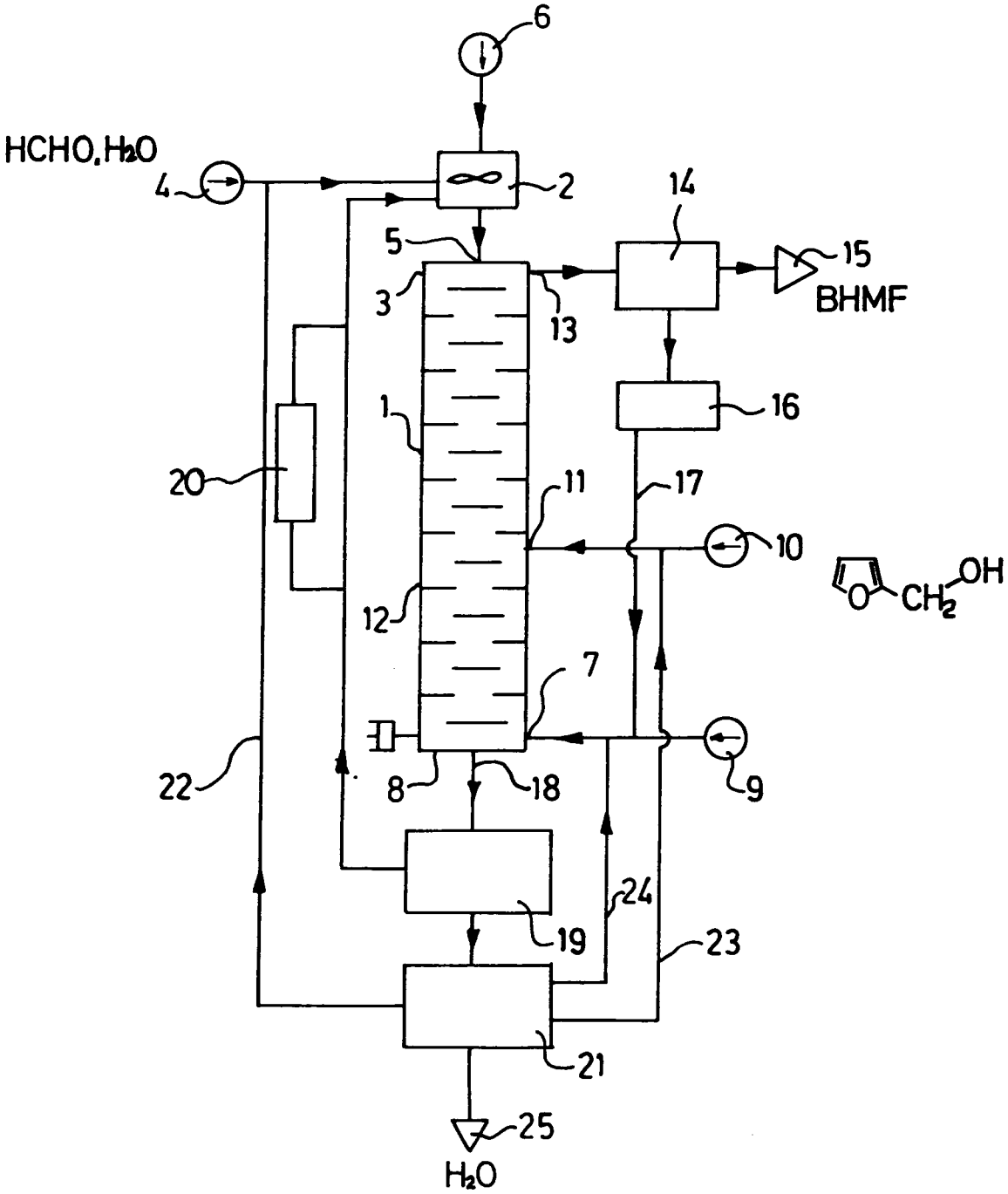
- des moyens (18) d'évacuation en continu hors du réacteur (1) des liquides à la deuxième extrémité inférieure (8),

- un dispositif (14) de séparation par distillation et/ou évaporation du BHMF formé, disposé à

l'aval des moyens (13) d'évacuation en continu du solvant chargé en BHMF.

19/ - Installation selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens (22, 23, 24, 17, 20) de recyclage du formaldéhyde, de l'alcool furfurylique, du solvant et du(des) catalyseur(s) solide(s) microporeux récupérés en sortie (13, 18) du réacteur (1) en excès.

Figure unique



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

2741343
N° d'enregistrement national

FA 521472
FR 9513827

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	FR-A-1 596 442 (NOVOCHERKASSKY POLITEKNICHESKY INSTITUT) * le document en entier * ---	1-19
A	FR-A-2 556 344 (SOCIETE FRANCAISE DES PETROLES BP.) * le document en entier * -----	1-19

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
C07D

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
27 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