

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
04 janvier 2018 (04.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/002291 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 307/68 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/066244

(22) Date de dépôt international :
30 juin 2017 (30.06.2017)

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1656332 01 juillet 2016 (01.07.2016) FR

(71) Déposants : CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR] ; 3, rue Michel
Ange, 75016 PARIS (FR). UNIVERSITÉ CLAUDE
BERNARD LYON 1 [FR/FR] ; 43, boulevard du 11 no-
vembre 1918, 69100 VILLEURBANNE (FR).

(72) Inventeurs : ESSAYEM, Nadine ; 330, chemin du Val
Joli, 38540 SAINT JUST CHALEYSSIN (FR). BESSON,
Michèle ; 984 route de Strasbourg, 01700 LES ECHETS
(FR). AIT RASS, Hicham ; 55 rue du pré martinet, 60000
BEAUVAIS (FR).

(74) Mandataire : GROSBOIS, Mathilde et al. ; LAVOIX, 62,
rue de Bonnel, 69448 LYON CEDEX 03 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID (FDCA) FROM DERIVATIVES OF PENTOSE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE L'ACIDE 2,5-FURANE DICARBOXYLIQUE (FDCA) À PARTIR DE DÉRIVÉS DE PENTOSE

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) from furfuryl alcohol comprising:
i) preparing 2,5-bis(hydroxymethyl)furan (BHMF) by hydroxymethylation of furfuryl alcohol by formaldehyde in aqueous solution in the presence of a microporous zeolite in the form of nanocrystals; ii) oxidizing the BHMF obtained in step i) in water in the presence of a weak base and a supported catalyst comprising platinum and bismuth.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de l'alcool furfurylique comprenant : i) la préparation du 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en solution aqueuse en présence d'une zéolithe microporeuse sous forme de nanocristaux; ii) l'oxydation du BHMF obtenu à l'étape i) dans l'eau en présence d'une base faible et d'un catalyseur supporté comprenant du platine et du bismuth.



WO 2018/002291 A1

Procédé de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de dérivés de pentoses

5 La présente invention concerne un procédé en deux étapes de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de dérivés de pentoses, et en particulier à partir de l'alcool furfurylique.

Le FDCA est un composé important pour l'industrie chimique, notamment pour l'industrie des polymères. En effet, le FDCA peut constituer un monomère de base pour la
10 préparation de polyamides ou polyesters.

Le FDCA est notamment un monomère de base pour la préparation de polyéthylène furandicarboxylate (PEF). Or le PEF est décrit comme pouvant être un polymère bio-sourcé pouvant remplacer le polyéthylène téréphtalate (PET) (Energy Environ. Sci., 2012, 5, 6407-6422) obtenu à partir d'acide téréphtalique issu de
15 ressources fossiles.

La voie usuelle d'obtention du FDCA repose sur l'oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), lui-même issu de la déshydratation d'hexoses. Cependant, le manque de disponibilité du 5-HMF constitue un verrou technologique pour cette voie de production du FDCA à partir des hexoses. En effet, si l'oxydation catalytique
20 du 5-HMF en FDCA par l'oxygène moléculaire peut être quantitative, la formation du 5-HMF par déshydratation des hexoses est une étape peu sélective du fait de la réactivité importante du 5-HMF. Par ailleurs, les hexoses sont déjà largement valorisés et ainsi, la production de 5-HMF à partir de dérivés de sucres en C6 reste limitée et son prix élevé.

Des voies de production alternatives au FDCA sont connues et utilisent
25 notamment une ressource renouvelable abondante comme le furfural, obtenu par hydrolyse acide de la fraction hémicellulosique de déchets végétaux riches en pentoses. WO 2013/096998 décrit une voie de production passant par l'oxydation du furfural en sel de l'acide 2-furoïque et nécessitant l'emploi de catalyseurs homogènes et la co-production de trois composés : le furane, et les acides 2,5- et 2,4-furane dicarboxylique.

30 Iovel et al. (Chem. Heterocy. Comp. 34 (1998)1-12) et J. Mol. Catal. 57(1989)91-103) décrivent la production du FDCA en passant par l'hydroxyméthylation du furfural. Cependant, ils décrivent également la difficulté de stopper la réaction au 5-HMF attendu à cause de réactions d'hydroxyméthylation successives menant à des polymères de 5-HMF.

FR 1995/2741343 décrit la préparation du 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) à partir de l'alcool furfurylique en présence de zéolithes acides microporeuses couplée à une extraction par solvant organique du produit de réaction. Cependant, la stabilité dans le temps du BHMF formé dans le milieu réactionnel, n'est pas montrée et la formation de dimère et de trimère par transformation successive et rapide du BHMF est possible. En effet, l'alcool furfurylique est connu pour être très réactif à cause de ses groupes fonctionnels hydroxy-méthyles électrodonneurs, et la réaction, une fois le BHMF obtenu, est difficile à stopper au produit primaire d'hydroxyalkylation.

Il existe donc un intérêt particulier de fournir un procédé alternatif de préparation du FDCA à partir de dérivés pentosiques, ne nécessitant ni l'emploi du 5-HMF, ni l'emploi de solvant organique d'extraction et permettant de pallier tout ou partie les problèmes de l'état de la technique.

Ainsi, un objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation du FDCA à partir de dérivés pentosiques, et de préférence à partir de l'alcool furfurylique.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation du FDCA ne nécessitant pas l'emploi de solvant organique.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation du FDCA permettant d'obtenir de bons rendements, notamment des rendements quantitatifs.

D'autres objectifs encore apparaîtront à la lumière de la description de l'invention qui suit.

Les objectifs précités sont remplis par l'invention qui concerne un procédé de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de dérivés de pentoses et en particulier à partir de l'alcool furfurylique. En particulier, le procédé selon l'invention permet de préparer du FDCA en synthétisant le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique puis en l'oxydant en FDCA.

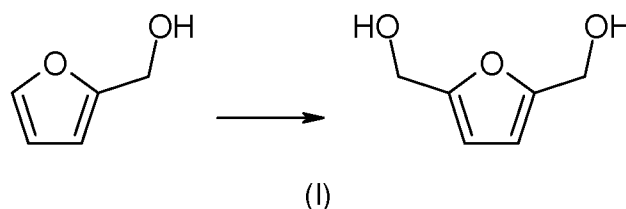
Dans le cadre de l'invention et sauf indication contraire, l'expression « compris entre xxx et yyy » doit être entendue comme comprenant les bornes xxx et yyy.

Selon l'invention, le procédé de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de l'alcool furfurylique comprend les étapes suivantes :

- 3
- i) la préparation du 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en solution aqueuse en présence d'une zéolithe microporeuse sous forme de nanocristaux ;
- 5 ii) l'oxydation du BHMF obtenu à l'étape i) dans l'eau en présence d'une base faible et d'un catalyseur supporté comprenant du platine et du bismuth.

Etape i)

10 La réaction décrite dans l'étape i) du procédé selon l'invention est représentée dans le schéma (I) suivant :



15 Selon l'invention, la réaction d'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en BHMF a lieu en présence d'une zéolithe microporeuse sous forme de nanocristaux. L'utilisation d'un tel catalyseur acide permet de réaliser la réaction d'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en BHMF de manière sélective et de permettre une stabilisation du BHMF

20 dans le milieu réactionnel.

D'une manière préférée selon l'invention, une zéolithe est dite microporeuse quand la taille de ses pores est inférieure à 18 Å. La taille des pores de la zéolithe est mesurée par adsorption d'azote.

25 De préférence, la zéolithe microporeuse employée dans l'étape i) est une zéolithe microporeuse à pores moyens.

Les zéolithes sont des matériaux cristallins composés de tétraèdres de SiO_4 et $[\text{AlO}_4]^-$ avec une structure ouverte tridimensionnelle. La charge négative des tétraèdres $[\text{AlO}_4]^-$ est compensée par un cation ou un proton dans le cas des zéolithes sous forme protonique. Selon Wilson et al. (Heterogeneous catalysts for clean technology, K. Wilson and A. F. Lee, 2013) et Guisnet et al. (Zeolites for cleaner technologies, M. Guisnet and J.P. Gilson, Catalytic Science series n°3); la taille des pores des zéolithes peut être

30 définie suivant le nombre de tétraèdres délimitant l'ouverture de ses pores. Ainsi, d'une

manière préférée, une zéolithe est dite à pores moyens quand l'ouverture de ses pores est délimitée par 10 tétraèdres TO_4 avec T étant Si ou Al.

Selon l'invention, la zéolithe de l'étape i) se présente sous forme de nanocristaux.

5 D'une manière préférée selon l'invention, la taille moyenne de ces nanocristaux est comprise entre 10 et 1000nm, de préférence entre 10 et 500nm, de préférence entre 10 et 200nm. La taille de ces nanocristaux est mesurée par microscopie électronique.

De préférence, la taille moyenne des nanocristaux correspond à une dimension moyenne, par exemple la dimension d'une diagonale.

10

D'une manière préférée selon l'invention, la zéolithe employée à l'étape i) est une zéolithe ZSM-5, de préférence une zéolithe HZSM-5 sous forme protonique. Une zéolithe sous forme protonique est une zéolithe pour laquelle les cations de compensation sont constitués par des protons H^+ , lui conférant ainsi son caractère acide.

15

La zéolithe employée dans l'étape i) de l'invention est synthétisée par toute méthode connue de l'homme du métier. En particulier les travaux de Z.Qin et al. et Van Grieken et al. décrivent cette synthèse (Z.Qin, LLakiss, LTosheva, J-P.Gilson, A.Vicente, C.Fernandez, V.Valchev Adv. Funct. Mater. 24 (2014) 257-264 et R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, *Micro. Meso. Mat.* 39 (2000) 135-147).

20

De façon avantageuse, la zéolithe décrite ci-dessus sous forme de nanocristaux permet de pallier les inconvénients cités auparavant et rencontrés dans l'état de la technique. De manière encore plus avantageuse, et sans être lié à une quelconque théorie, la zéolithe sous forme de nanocristaux permet d'éviter les réactions de
25 dimérisation, trimérisation ou polymérisation du BHMF synthétisé pendant l'étape i) et ainsi de limiter la dégradation du produit de réaction. Ceci est obtenu grâce à l'utilisation d'une zéolithe à pores moyens qui permet de générer une contrainte stérique importante et de limiter les réactions successives qui impliquent la formation d'intermédiaires volumineux, associée à des nanocristaux qui génèrent une surface externe importante,
30 responsable d'une activité accrue tout en permettant de favoriser la formation du produit primaire d'hydroxyalkylation, le BHMH.

35

D'une manière préférée selon l'invention, le ratio massique zéolithe/alcool furfurylique utilisé dans l'étape i) est compris entre 0,01 et 10, de préférence entre 0,1 et 5.

D'une manière préférée selon l'invention, le ratio molaire formaldéhyde/alcool furfurylique utilisé dans l'étape i) est compris entre 1 et 300, de préférence entre 50 et 150.

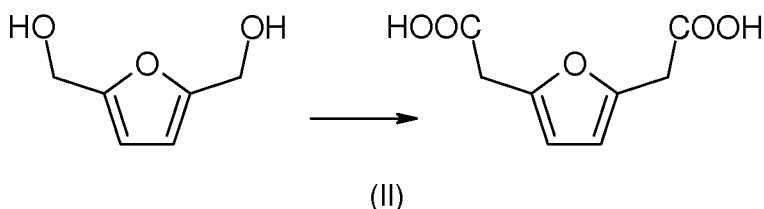
5 D'une manière préférée selon l'invention, la température de réaction de l'étape i) est comprise entre 10 et 70°C, de préférence entre 30 et 65°C, de préférence la température de l'étape i) est égale à 40°C.

10 L'étape i) du procédé permet de ne pas dégrader, ou polymériser, le BHMF une fois formé. Ainsi, d'une manière préférée selon l'invention, l'étape i) peut être mise en œuvre sans ajout de solvant d'extraction.

De manière surprenante selon l'invention, l'étape i) du procédé permet d'obtenir un rendement molaire en BHMF supérieur à 40% molaire, de préférence supérieur à 50% molaire, par exemple supérieur ou égal à 60% molaire sans ajout de solvant d'extraction. De manière encore plus surprenante selon l'invention, l'étape i) du procédé permet
15 d'obtenir du BHMF de manière stable sans dégradation ultérieure par réaction de dimérisation, trimérisation ou polymérisation.

Etape ii)

20 La réaction décrite dans l'étape ii) du procédé selon l'invention est représentée dans le schéma (II) suivant :



25 L'étape ii) du procédé selon l'invention est menée en présence d'une base faible. Par « base faible », on entend les bases dont le pKb est supérieur à 1,4, de préférence compris entre 3 et 10, par exemple entre 3 et 8 à 25°C en solution diluée. D'une manière préférée selon l'invention, la base faible peut être choisie parmi les carbonates et hydrogénocarbonates de métaux alcalins, notamment sodium et potassium, seuls ou en
30 mélange. De préférence la base est le carbonate de sodium.

L'utilisation d'une base faible permet avantageusement de limiter les réactions secondaires, notamment de décomposition du BHMF, qui peut se produire en milieux fortement alcalin (base forte). L'utilisation d'une base faible permet également avantageusement d'obtenir le FDCA sous forme de sel ce qui évite son adsorption à la

surface du catalyseur et donc l'empoisonnement du catalyseur, tout en maintenant un pH favorable à la réaction.

L'oxydation du BHMF de l'étape ii) selon l'invention peut être mise en œuvre de toute manière connue de l'homme du métier et notamment sous pression d'air ou d'oxygène, de préférence sous pression d'air. De préférence, la pression d'air ou d'oxygène mise en œuvre est telle que le rapport molaire O_2 /BHMF est supérieur à 2. La pression peut notamment être de 20 à 60 bar d'air, de préférence de 30 à 50 bar d'air, par exemple de 40 bar d'air. La pression partielle en oxygène peut être de 4 à 12 bar, de préférence de 6 à 10 bar, par exemple de 8 bar.

D'une manière préférée selon l'invention, l'étape ii) du procédé est menée à une température de 70 à 150°C, de préférence de 80 à 120°C, par exemple à 100°C.

Le catalyseur de l'étape ii) de l'invention est un catalyseur supporté comprenant du platine et du bismuth. Le catalyseur de l'invention est dénommé ci-après PtBi/support.

De façon avantageuse, la présence de bismuth permet de protéger le platine contre la sur-oxydation. Ainsi et de façon avantageuse, le catalyseur de l'invention peut être réutilisé plusieurs fois sans avoir besoin de lui faire subir un traitement de régénération, contrairement au catalyseur monométallique. Cela peut permettre notamment d'augmenter le rendement d'une installation industrielle.

Le support du catalyseur peut être choisi parmi tous les supports connus de l'homme du métier et plus particulièrement parmi les supports stables dans l'eau et de préférence en milieu basique. Le support est de préférence choisi parmi le charbon actif, les carbones, les oxydes métalliques ou de lanthanides stables dans des milieux aqueux, notamment milieux aqueux basiques, par exemple les oxydes de zirconium, de titane, de cérium, ou leur mélange. De préférence, le support est le charbon actif.

Le catalyseur PtBi/support de l'étape ii) selon l'invention peut être préparé par toute méthode connue de l'homme du métier.

De préférence, le catalyseur PtBi/support est préparé en deux étapes, une première étape de préparation d'un platine supporté et une deuxième étape d'ajout du bismuth, de telles méthodes ont, par exemple, été décrites par T. Mallat, A. Baiker (Chem. Rev. 2004, 104, 3037) et WO2014/122319.

De préférence, la première étape est réalisée par imprégnation en phase liquide du support avec une solution aqueuse de platine, notamment une solution aqueuse de H_2PtCl_6 , suivie d'une réduction par une solution de formaldéhyde en milieu basique. Le catalyseur final PtBi/support de l'étape ii) de l'invention est préparé à partir du platine supporté obtenu à la première étape :

- soit in situ, dans le milieu réactionnel comprenant le platine supporté du procédé d'oxydation du BHMF, par ajout d'une solution aqueuse d'un sel de bismuth soluble, notamment nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;

5 - soit ex situ par addition au platine supporté d'une solution aqueuse d'un sel de bismuth soluble comprenant un réducteur, par exemple glucose, notamment oxynitrate de bismuth (BiONO_3).

Dans ces deux cas, le catalyseur PtBi/support est obtenu par réaction d'oxydo-réduction de surface entre le platine supporté et le sel de bismuth en solution aqueuse.

10 De préférence, la quantité de platine dans le catalyseur de l'étape ii) est comprise entre 1% et 10%, de préférence entre 3% et 6% en poids par rapport au poids total du catalyseur supporté.

De préférence dans le catalyseur de l'étape ii) de l'invention le ratio molaire Bi/Pt est compris entre 0,05 et 2,5, de préférence entre 0,1 et 0,3, par exemple entre 0,15 et 0,3. De façon avantageuse ces gammes de ratio molaire Bi/Pt permettent d'obtenir un
15 rendement molaire quantitatif ou quasiment quantitatif, notamment supérieur ou égal à 80%, voire supérieur ou égal à 85%.

L'étape ii) de la présente invention est de préférence mise en œuvre avec un ratio molaire base faible/BHMF supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 6, par exemple compris entre 2 et 4.

20 L'étape ii) du procédé de la présente invention est de préférence mise en œuvre avec un ratio molaire BHMF/Pt compris entre 50 et 400, de préférence entre 100 et 200. De façon avantageuse, la présence de bismuth dans le catalyseur de l'invention, qui permet de protéger le platine de la sur-oxydation, et notamment dans les ratios spécifiés ci-dessus, permet également de limiter la quantité de platine à mettre en œuvre dans le
25 procédé de l'invention. Le procédé de l'invention s'en trouve ainsi plus économique et plus environnemental par rapport aux procédés de l'état de la technique.

L'étape ii) du procédé de l'invention est de préférence mise en œuvre dans l'eau. Il doit par conséquent être compris que le milieu réactionnel ne comprend pas de solvant organique.

30 De façon particulièrement préférée, dans l'étape ii) du procédé de l'invention, la base faible est le carbonate de calcium ou de potassium et le ratio molaire Bi/Pt est compris entre 0,05 et 2,5, de préférence il est de 0,1 à 0,3, par exemple de 0,15 à 0,3.

Le procédé en deux étapes selon l'invention permet avantageusement d'obtenir de
35 manière surprenante un rendement molaire total en FDCA supérieur à 40% molaire, de préférence supérieur à 50% molaire, par exemple supérieur ou égal à 60% molaire (88%

massique) en partant d'alcool furfurylique. Le procédé selon l'invention présente l'avantage de contourner l'utilisation de l'intermédiaire 5-HMF pour avoir accès au FDCA.

5 Eventuellement, une étape de filtration, pour récupérer la zéolithe, peut être mise en œuvre entre l'étape i) et l'étape ii).

La présente invention va maintenant être décrite à l'aide d'exemples non limitatifs.

10 Exemple 1 (comparatif) : Hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en présence d'Amberlyst 70

L'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique (alcool FF) par le formaldéhyde en solution aqueuse a été réalisée en présence d'une résine acide sulfonée, Amberlyst 70 (A70). L'A70 est un catalyseur hétérogène macroporeux (taille des pores : 220Å), thermiquement stable (jusqu'à 190°C) et, qui présente une capacité d'échange importante (2,55 mmolH⁺/g cata).

Le mode opératoire appliqué est le suivant :

250 mg de catalyseur sont introduits dans un ballon bicol de 25mL équipé d'un réfrigérant à eau, d'un septum et d'un barreau magnétique. 10 mL de formaldéhyde en solution aqueuse (37% en poids stabilisé par 10% de méthanol) sont ajoutés. La suspension est chauffée à l'aide d'un bain d'huile à 65 °C. Après 30 min, de l'alcool furfurylique (100 mM) est ajouté, puis l'agitation magnétique est mise en place (600 rpm, temps zéro de réaction). Le ratio molaire formaldéhyde/alcool furfurylique est de 101. Des prélèvements sont réalisés périodiquement (0,2 mL).

25 Les prélèvements sont analysés par chromatographie HPLC avec deux détecteurs RID (Détecteur à Indice de Réfraction) et PDA (détecteur à barrette de diodes) (colonne ICE-Coragel 107H, éluant 10 mM H₂SO₄).

30 La conversion de l'alcool furfurylique (% mol) et le rendement en BHMF (% mol) obtenus sont regroupés dans le tableau 1.

La conversion est calculée comme suit :

$$\text{Conv (\% mol)} = 100 \times (\text{Concentration initiale en alcool FF} - \text{Concentration à l'instant } t \text{ en alcool FF}) / (\text{Concentration initiale en alcool FF})$$

35 Le rendement est calculé comme suit :

$$\text{Rend (\% mol)} = 100 \times (\text{Concentration BHMF à l'instant } t) / (\text{Concentration alcool FF initiale})$$

Durée de réaction (min)	0	10	20	40	60	90	120	180	240
Conversion de l'alcool FF (mol%)	0	35	51	71	83	94	100	100	100
Rendement en BHMF (mol%)	0	15	20	24	23	18	13	7	3

Tableau 1 : Conversion de l'alcool furfurylique (%mol) et rendement en BHMF (%mol) présence d'Amberlyst 70.

- 5 Les résultats montrent que la résine acide A70 convertit totalement l'alcool furfurylique en 2 heures. Le rendement molaire maximal de 25% en BHMF est observé après 30 min, puis le BHMF disparaît progressivement du milieu réactionnel, expliqué par des réactions successives de condensation.

10 Exemple 2 : Hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en présence de nano-HZMS-5

L'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique (alcool FF) par le formaldéhyde en solution aqueuse a été réalisé en présence d'une zéolithe HZSM-5 microporeuse sous forme de nanocristaux (nano-HZMS-5). Le diamètre moyen des nanocristaux de HZMS-5 est

15 inférieur à 200 nm.

La procédure utilisée est la même que dans l'exemple 1.

La conversion de l'alcool furfurylique (% mol) et le rendement en BHMF (% mol) obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

Durée de réaction (min)	0	5	10	20	40	60	90	120	180	240
Conversion de l'alcool FF (mol%)	0	41	52	63	76	87	91	94	100	100
Rendement en BHMF (mol%)	0	32	40	46	49	51	51	51	49	46

Tableau 2 : Conversion de l'alcool furfurylique (%mol) et rendement en BHMF (%mol) présence de HZSM-5, 65°C.

20

En présence de HZSM-5 nanocristalline, la conversion totale de l'alcool furfurylique est observée après 180 min. Un rendement en BHMF supérieur est obtenu, 50%, après 60 min de réaction. En cours de réaction, une très légère baisse de la concentration en BHMF est observée. On en déduit que la structure microporeuse de la HZSM-5, zéolithe à pores moyens, sous la forme de nanocristallites, permet de limiter les réactions condensation responsables de la dégradation du BHMF.

Exemple 3 : Hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en présence de nanocristallites de HZSM-5, influence de la température.

Le même protocole de l'exemple 2 est repris en changeant la température de la réaction, d'abord à 25°C puis à 40°C. Les résultats sont regroupés dans les tableaux 3 et 4.

Durée de réaction (min)	0	10	45	90	120	275	360	480	1740	2880
Conversion de l'alcool FF (mol%)	0	12	13	16	17	28	31	35	64	82
Rendement en BHMF (mol%)	0	2	5	9	10	19	22	65	49	60

Tableau 3 : Conversion de l'alcool furfurylique (%mol) et rendement en BHMF (%mol) présence de HZSM-5, 25°C.

Durée de réaction (min)	0	5	10	20	40	60	90	120	180	240
Conversion de l'alcool FF (mol%)	0	21	26	37	57	66	75	82	90	95
Rendement en BHMF (mol%)	0	19	23	32	43	49	55	56	61	60

Tableau 4 : Conversion de l'alcool furfurylique (%mol) et rendement en BHMF (%mol) présence de HZSM-5, 40°C.

A 25 °C la réaction est lente, un rendement de 60 mol% est atteint après 48 heures de réaction avec une conversion de 82%. En revanche, à 40 °C un rendement de 60% est atteint après 4 heures de réaction avec une conversion totale de l'alcool furfurylique. On

n'observe pas de dégradation significative du BHMF formé à des temps plus longs de réaction.

Exemple 4 : Oxydation du BHMF en FDCA en présence d'un catalyseur PtBi/C

5

L'oxydation du BHMF a été réalisée en présence d'un catalyseur PtBi/Charbon actif.

L'étape ii) du procédé de l'invention est mise en œuvre en réacteur discontinu sous pression dans un autoclave de 300 mL équipé d'un mobile d'agitation à effet gazeux à entraînement magnétique. Le chauffage est assuré par un collier chauffant relié à un régulateur PID (proportionnel intégral dérivé). Une vanne de prélèvement permet de prélever un échantillon du milieu réactionnel via un tube plongeant, ce qui permet de suivre l'évolution de la réaction au cours du temps. Les prélèvements sont analysés par chromatographie HPLC avec deux détecteurs RID (Détecteur à Indice de Réfraction) et PDA (détecteur à barrette de diodes) (colonne ICE-Coragel 107H, éluant 10 mM H₂SO₄).

Le réacteur est chargé avec 150 mL d'une solution aqueuse 100 mM de BHMF, une masse de catalyseur correspondant à un rapport molaire BHMF/Pt de 100 et 2 équivalents de base faible sous forme de Na₂CO₃. L'air est introduit à la pression de 40 bar, le réacteur est chauffé jusqu'à 100°C.

20

Le rapport molaire platine/bismuth du catalyseur employé est égal à 0,2.

Les résultats de conversion du BHMF et de rendement en FDCA sont regroupés dans le tableau 5, ainsi que les rendements des deux principaux intermédiaires, à savoir l'acide 5-hydroxyméthyl-2-furane carboxylique (HMFCFA) et l'acide 5-formyl-2-furane carboxylique FFCA.

Durée de réaction (h)	0	0,5	1	2	3	4	5	6,5	8	10	12
Conversion du BHMF (mol%)	0	92	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Rendement en HMFCFA (mol%)	0	9	6	3	2	1	0	0	0	0	0
Rendement en FFCA (mol%)	0	36	30	20	14	10	8	5	4	2	1
Rendement en FDCA (mol%)	0	29	48	63	70	73	77	80	82	85	86

Tableau 5 : Oxydation du BHMF en FDCA en présence d'un catalyseur PtBi/C et d'une base faible dans l'eau

5 L'oxydation du BHMF est rapide. Une conversion totale est obtenue après 1 heure de réaction. Un rendement en FDCA de 80% est obtenu après 6,5 heures de réaction. Le rendement en FDCA atteint 86 % après 12h. Ces résultats montrent bien que l'oxydation du BHMF en FDCA en une seule étape est possible et donne un rendement presque quantitatif en 10 heures de réaction.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation de l'acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA) à partir de l'alcool furfurylique comprenant :
 - i) la préparation du 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) par hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par du formaldéhyde en solution aqueuse en présence d'une zéolithe microporeuse sous forme de nanocristaux ;
 - ii) l'oxydation du BHMF obtenu à l'étape i) dans l'eau en présence d'une base faible et d'un catalyseur supporté comprenant du platine et du bismuth.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la zéolithe microporeuse utilisée dans l'étape 1 est une zéolithe microporeuse à pores moyens.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la taille des nanocristaux de la zéolithe employée à l'étape i) est comprise entre 10 et 1000nm, de préférence entre 10 et 500nm, de préférence entre 10 et 200nm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la zéolithe employée à l'étape i) est une zéolithe ZSM-5 sous forme protonique.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la température de l'étape i) est comprise entre 10 et 70°C, de préférence entre 30 et 65°C, de préférence la température de l'étape i) est égale à 40°C.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la quantité de platine dans le catalyseur de l'étape ii) est comprise entre 1% et 10%, de préférence entre 3% et 6% en poids par rapport au poids de catalyseur supporté.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le ratio molaire Pt/Bi du catalyseur de l'étape ii) est compris entre 0,05 et 2,5, de préférence entre 0,1 et 0,3, de préférence entre 0,15 et 0,3.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel la base faible employée à l'étape ii) est choisie parmi les bases dont le pKb est supérieur à

14

1,4, de préférence compris entre 3 et 10, par exemple entre 3 et 8, et de préférence parmi les carbonates et hydrogénocarbonates de métaux alcalins, notamment sodium et potassium, seuls ou en mélange, par exemple le carbonate de sodium.

5

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel l'étape ii) est mise en œuvre sous pression de façon à avoir un ratio molaire O_2 /BHMF supérieur à 2, et à une température allant de 70 à 150°C, de préférence de 80 à 120°C, par exemple 100°C.

10

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel dans l'étape ii), le ratio molaire base faible/BHMF est supérieur ou égal à 1, de préférence compris entre 2 et 6, par exemple compris entre 2 et 4 et le ratio molaire BHMF/Pt est compris entre 50 et 400, de préférence entre 100 et 200.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/066244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/68
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Peter Vinke: "Oxidation of carbohydrates and derivatives using carbon supported noble metal catalysts", 21 November 1991 (1991-11-21), pages 1-151, XP055087077, Delft, NL Retrieved from the Internet: URL: http://repository.tudelft.nl/view/ir/uid:c4187a70-7b13-4908-bca9-ea5f8da51409/ [retrieved on 2013-11-07] chapter 1, p.16-17; chapter 5, p.93, conclusion; chapter 7, scheme 2, p.110, p.120, table 1	1-10
A	US 2015/314272 A1 (STAHL SHANNON S [US] ET AL) 5 November 2015 (2015-11-05) figures 9,23,24 ----- -/-	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2017

Date of mailing of the international search report

16/08/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuemacher, Anne

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/066244

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/122319 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 [FR]) 14 August 2014 (2014-08-14) cited in the application claim 1 -----	1-10
A	I. IOVEL ET AL: "Hydroxymethylation of furan and its derivatives in the presence of cation-exchange resins", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 57, no. 1, 1 January 1989 (1989-01-01), pages 91-103, XP055179532, ISSN: 0304-5102, DOI: 10.1016/0304-5102(89)80129-4 cited in the application the whole document -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/066244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2015314272 A1	05-11-2015	US 2015314272 A1	05-11-2015
		US 2017137362 A1	18-05-2017

WO 2014122319 A1	14-08-2014	EP 2953937 A1	16-12-2015
		FR 3001970 A1	15-08-2014
		US 2015376154 A1	31-12-2015
		WO 2014122319 A1	14-08-2014

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/066244

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D307/68 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	Peter Vinke: "Oxidation of carbohydrates and derivatives using carbon supported noble metal catalysts", 21 novembre 1991 (1991-11-21), pages 1-151, XP055087077, Delft, NL Extrait de l'Internet: URL: http://repository.tudelft.nl/view/ir/uid:c4187a70-7b13-4908-bca9-ea5f8da51409/ [extrait le 2013-11-07] chapter 1, p.16-17; chapter 5, p.93, conclusion; chapter 7, scheme 2, p.110, p.120, table 1 -----	1-10
A	US 2015/314272 A1 (STAHL SHANNON S [US] ET AL) 5 novembre 2015 (2015-11-05) figures 9,23,24 ----- -/--	1-10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 8 août 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 16/08/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Schuemacher, Anne

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2014/122319 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1 [FR]) 14 août 2014 (2014-08-14) cité dans la demande revendication 1 -----	1-10
A	I. IOVEL ET AL: "Hydroxymethylation of furan and its derivatives in the presence of cation-exchange resins", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS, vol. 57, no. 1, 1 janvier 1989 (1989-01-01), pages 91-103, XP055179532, ISSN: 0304-5102, DOI: 10.1016/0304-5102(89)80129-4 cité dans la demande le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/066244

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015314272 A1	05-11-2015	US 2015314272 A1	05-11-2015
		US 2017137362 A1	18-05-2017

WO 2014122319 A1	14-08-2014	EP 2953937 A1	16-12-2015
		FR 3001970 A1	15-08-2014
		US 2015376154 A1	31-12-2015
		WO 2014122319 A1	14-08-2014
