

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : **3 143 605**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : **22 13372**
51 Int Cl⁸ : **C 07 D 307/46 (2023.01), B 01 D 11/04, 17/025**

12 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

22 Date de dépôt : 14.12.22.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : *IFP Energies nouvelles EPIC — FR.*

72 Inventeur(s) : BOURAS Meriem, DANG Thi Bich Ngoc, FERNANDEZ ESPADA PASTOR Maria, LARMIER Kim, LORCET Hélène, PAGOT Alexandre et BREUIL Pierre-Alain.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

74 Mandataire(s) :

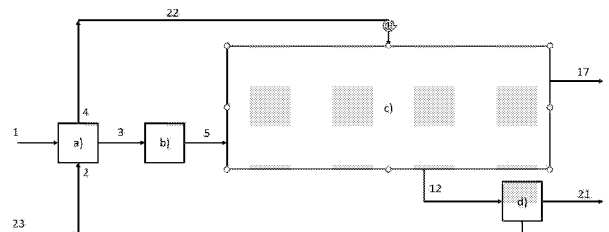
54 Procédé de production de 5-HMF par conversion d'un sirop dans un solvant non aqueux avec extraction de l'eau du sirop en amont de la synthèse.

57 La présente invention concerne un procédé de production d'une solution de 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) comprenant les étapes suivantes :

a) extraction et substitution de l'eau d'une charge sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose par un solvant de synthèse et obtention d'un milieu réactionnel ;

b) mise en contact du mélange obtenu à l'étape a) avec un catalyseur acide de déshydratation, opérée à une température comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 et 150°C et de manière très préférée entre 90 et 130°C, et à une pression comprise entre 0,001 et 10 MPa, de préférence entre 0,001 et 5 MPa, de manière préférée entre 0,01 et 1 MPa, pour former un milieu réactionnel, et obtention d'un effluent de synthèse comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et du solvant de synthèse.

Figure 1 à publier



FR 3 143 605 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de production de 5-HMF par conversion d'un sirop dans un solvant non aqueux avec extraction de l'eau du sirop en amont de la synthèse

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne la production de 5-HMF à partir d'une charge comprenant un sucre, plus particulièrement un hexose, par synthèse catalytique dans un solvant organique.

Technique antérieure

[0002] Le 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) est un composé d'intérêt issu de la biomasse qui peut être valorisé dans de nombreux domaines notamment en pharmacie, en agrochimie ou en chimie de spécialité. La production de 5-HMF par déshydratation de sucres est connue depuis de nombreuses années et a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherches. Les conditions de déshydratation sont nombreuses, on peut notamment citer à titre d'exemple les méthodes suivantes :

[0003] Le 5-HMF peut être obtenu en milieu aqueux, généralement en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur acide permet de déshydrater les sucres en C6 (hexoses, et en particulier le fructose) en 5-HMF, mais catalyse également la réhydratation du 5-HMF en acide formique et acide lévulinique, ce qui nuit fortement au rendement.

[0004] Le 5-HMF peut également être obtenu en milieu polaire protique non aqueux, avec des solvants tels que le méthanol, l'éthanol ou l'acide acétique, et en présence d'un catalyseur acide. Dans ces conditions, le 5-HMF est obtenu en mélange avec un dérivé éther ou ester du 5-HMF en fonction du milieu réactionnel utilisé. La formation de ces produits secondaires est due à la réaction du 5-HMF avec le solvant de réaction en milieu acide.

[0005] La demande WO 2007/104514 décrit la synthèse du 5-HMF par déshydratation de sucres en utilisant le méthanol ou l'éthanol comme solvant en présence d'un catalyseur acide. Dans ce cas, la présence dudit catalyseur catalyse aussi la réaction d'éthérisation du 5-HMF par l'alcool pour donner un mélange de 5-HMF et de sa forme d'éther méthylique ou éthylique suivant l'alcool utilisé comme solvant.

[0006] Le 5-HMF peut également être produit en milieu polaire aprotique avec ou sans catalyseur acide. On peut citer plus particulièrement l'utilisation du diméthylsulfoxyde (DMSO) qui, avec ou sans catalyseur acide, permet de produire du 5-HMF avec de très bons rendements, et sans les réactions indésirables listées ci-dessus.

[0007] Par ailleurs, quel que soit le milieu de synthèse (eau, méthanol, DMSO, etc.), des produits secondaires polymériques appelés humines sont formés lors de la production

du 5-HMF (van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H. (1986) The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural. In : Starch - Stärke, vol. 38, n° 3, p. 95–101).

- [0008] La synthèse du 5-HMF dans un milieu tel que le DMSO est particulièrement intéressante, car elle permet d'obtenir le 5-HMF sous sa forme alcool (et non éther) avec de très bons rendements.
- [0009] Néanmoins, l'industrialisation de la production de 5-HMF pousse à réduire la dilution des sucres dans le DMSO au strict minimum ce qui dégrade la sélectivité de conversion des sucres. On entend par sélectivité en 5-HMF, le rapport entre le nombre de moles de 5-HMF produit et le nombre de moles converties de fructose contenu dans la charge introduite dans le procédé. En milieu polaire aprotique, la présence d'eau dégrade la sélectivité de conversion des sucres de façon d'autant plus notable que la concentration des sucres dans le DMSO est élevée.
- [0010] L'objet de la présente demande est de réduire la teneur en eau présente en amont de la synthèse par extraction de l'eau du sirop, et optionnellement par extraction de l'eau durant la synthèse (eau issue de la déshydratation des sucres).

Résumé de l'invention

- [0011] La présente invention concerne un procédé de production d'une solution de 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) comprenant les étapes suivantes :
- [0012] a) Extraction et substitution de l'eau d'une charge sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose par un solvant de synthèse et obtention d'un mélange ;
- [0013] b) Mise en contact du mélange obtenu à l'étape a) avec un catalyseur acide de déshydratation, opérée à une température comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 et 150°C et de manière très préférée entre 90 et 130°C, et à une pression comprise entre 0,001 et 10 MPa, de préférence entre 0,001 et 5 MPa, de manière préférée entre 0,01 et 1 MPa, pour former un milieu réactionnel, et obtention d'un effluent de synthèse comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et du solvant de synthèse.
- [0014] L'avantage d'extraire l'eau de la charge est d'améliorer la sélectivité de la conversion des sucres en limitant les réactions parasites et ainsi améliorer le rendement en 5-HMF. Cette mise en œuvre est particulièrement adaptée aux synthèses réalisées en mode « batch », i.e. discontinu, ou « fed-batch », i.e. discontinu avec alimentation progressive de la charge, car elle permet de débiter la réaction en absence quasi-totale d'eau dans la mesure où en début de « batch » la déshydratation n'a pas produit d'eau alors que la concentration en sucres est la plus élevée durant le batch.
- [0015] La gestion astucieuse du recyclage des flux aqueux et organiques au sein du procédé permet également d'obtenir un procédé de production d'une solution aqueuse de

5-HMF optimisé d'un point de vue économique.

LISTE DES FIGURES

[0016] [Fig.1]

[0017] La [Fig.1] représente le procédé selon un premier mode de réalisation.

[0018] [Fig.2]

[0019] La [Fig.2] représente le procédé selon un second mode de réalisation dans lequel l'étape c) comprend 3 étapes particulières.

[0020] [Fig.3]

[0021] La [Fig.3] représente le procédé selon un troisième mode de réalisation dans lequel l'étape c) comprend 5 étapes particulières.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0022] Selon la présente invention, l'expression « compris entre ... et ... » et « entre et ... » sont équivalentes et signifient que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite. Si tel n'est pas le cas et que les valeurs limites ne sont pas incluses dans la gamme décrite, une telle précision est apportée par la présente invention.

[0023] Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

[0024] Dans la suite de la description, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils peuvent être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque cela est techniquement réalisable.

[0025] Charge

[0026] La charge mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est sous forme aqueuse et comprend un hexose.

[0027] On entend par la charge comprenant un hexose que l'hexose peut être sous forme monomérique (monosaccharide) ou alors être une unité appartenant à un disaccharide, oligosaccharide ou polysaccharide. Un saccharide est un composé appelé encore sucre.

[0028] De manière préférée l'hexose est le fructose ou une unité fructosidique.

[0029] La charge mise en œuvre peut également être appelée sirop.

[0030] Dans un mode de réalisation, la charge comprend du fructose libre, seul ou en mélange avec toute espèce saccharidique, ou comprend toute charge oligosaccharide ou polysaccharidique contenant une ou plusieurs unités fructosidique(s) pouvant libérer du fructose par une ou plusieurs étapes d'hydrolyse, éventuellement en mélange avec d'autres espèces saccharidiques. Préférentiellement, la charge traitée dans le

- procédé est un sirop contenant du fructose et du glucose, ou un sirop de saccharose.
- [0031] Avantageusement, la charge comprend du fructose sous forme monomérique, oligomérique ou polymérique.
- [0032] Par charge contenant du fructose libre pris en mélange avec toute espèce saccharidique, on désigne par exemple des sirops de type High-Fructose-Corn-Syrup contenant du fructose et du glucose en différentes proportions (glucose/fructose dans des rapports massiques ou molaires 58/42, 45/55, 10/90 par exemple).
- [0033] On entend par sirop, une solution de sucres, dans l'eau ayant de préférence une concentration d'au moins 30 % en poids, de préférence au moins 50 % en poids, de préférence au moins 70 % en poids.
- [0034] La charge peut comprendre un saccharide comprenant une ou plusieurs unités fructosidiques et une ou plusieurs unités non-fructosidiques, du fructose pouvant être libéré par une ou plusieurs étapes d'hydrolyse, par exemple les oligosaccharides et les polysaccharides dans lesquels au moins une unité monosaccharidique est le fructose.
- [0035] Avantageusement, les charges saccharidiques sont aptes à libérer du fructose monomérique par hydrolyse osidique, ledit fructose produit pouvant être transformé en 5-HMF.
- [0036] De préférence, l'oligosaccharide a pour formule brute : $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1}) (C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})$ où m et n sont des entiers dont la somme est comprise entre 2 et 6. Les unités monosaccharidiques composant ledit oligosaccharide sont identiques ou non, et au moins une unité de formule $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1})$ est le fructose. Par extension, de préférence le polysaccharide a pour formule brute $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1}) (C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})$ où m et n sont des entiers dont la somme est supérieure ou égale à 7.
- [0037] Etape a) d'extraction et de substitution de l'eau de la charge
- [0038] Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'extraction et substitution de l'eau d'une charge sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose par un solvant de synthèse et obtention d'un mélange.
- [0039] Dans un mode de réalisation, l'eau présente dans la charge est extraite au moins en partie après mélange de celle-ci avec le solvant de synthèse. Le solvant de synthèse permet de garder le sucre en milieu dilué et de substituer la dilution par l'eau par la dilution par le solvant de synthèse.
- [0040] L'extraction de l'eau peut être réalisée par différentes méthodes telles que : l'évaporation, l'adsorption (par exemple dans un tamis moléculaire), la séparation membranaire ou osmose.
- [0041] Avantageusement, cette étape peut être réalisée par distillation et impose alors que le solvant de synthèse soit moins volatil que l'eau. La distillation peut alors être réalisée par une colonne à distiller dont les étages de séparation peuvent être assurés par des plateaux perforés, un garnissage vrac ou un garnissage structuré. Généralement ce type

d'équipement dispose d'un rebouilleur pour assurer l'apport de chaleur en fond de colonne, un condenseur permettant de condenser au moins partiellement les vapeurs de tête et un système de reflux.

- [0042] Avantageusement l'eau extraite représente au moins 50 % en poids de l'eau présente de la charge, préférentiellement au moins 80 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 90 % en poids.
- [0043] Avantageusement, l'eau extraite comprend moins de 10% en poids de solvant de synthèse, préférentiellement moins de 5% en poids de solvant de synthèse et encore plus préférentiellement moins de 1 % en poids de solvant de synthèse.
- [0044] Dans un mode de réalisation, l'eau extraite représente entre 90 et 99% en poids de l'eau de la charge comprenant un hexose.
- [0045] Dans un mode de réalisation, l'eau extraite de la charge est recyclée et envoyée de manière indépendante vers une ou plusieurs étapes du procédé nécessitant l'apport d'un flux aqueux, ou envoyée vers un flux aqueux global alimentant lesdites étapes.
- [0046] Etape b) de déshydratation de la charge en 5-HMF
- [0047] Le procédé selon l'invention comprend une étape de déshydratation b) par mise en contact du mélange obtenu à l'étape a) avec un catalyseur acide de déshydratation, opérée à une température comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 et 150°C et de manière très préférée entre 90 et 130°C, et à une pression comprise entre 0,001 et 10 MPa, de préférence entre 0,001 et 5 MPa, de manière préférée entre 0,01 et 1 MPa, pour former un milieu réactionnel, et obtention d'un effluent de synthèse comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et du solvant de synthèse.
- [0048] On entend par catalyseur acide de déshydratation tout catalyseur acide de Brønsted choisi parmi les acides de Brønsted organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes, susceptibles d'induire la déshydratation de la charge comprenant un hexose en 5-HMF.
- [0049] Dans un mode de réalisation, le catalyseur de déshydratation est en phase homogène dans le milieu réactionnel.
- [0050] De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est un acide de Brønsted ayant un pKa dans le solvant de synthèse compris entre 0 et 5,0, de préférence entre 0,5 et 4,0 et de manière préférée entre 1,0 et 3,0. Lesdits pKa sont tels que définis dans l'article de F. G. Bordwell et al. (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).
- [0051] De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est choisi parmi HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₃, H₂SO₄, H₃PO₂, H₃PO₄, HNO₂, HNO₃, H₂WO₄, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, (NH₄)₆(W₁₂O₄₀).xH₂O, H₄SiMo₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.xH₂O, H₂MoO₄, HReO₄, H₂CrO₄, H₂SnO₃, H₄SiO₄, H₃BO₃, HClO₄, HBF₄, H₃bF₅, HPF₆, H₂FO₃P, ClSO₃H, FSO₃H, HN(SO₂F)₂, HIO₃, BF₃, AlCl₃, Al(OTf)₃, FeCl₃, ZnCl₂, SnCl₂, CrCl₃, CeCl₃,

ErCl₃, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide lactique, l'acide lévulinique, l'acide méthanesulfinique, l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, la bis(trifluorométhanesulfonyl)amine, l'acide benzoïque, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide 4-biphénylesulfonique, le diphénylphosphate, et le 1,1'-binaphtyl-2,2'-diyl hydrogénophosphate. De manière préférée, le catalyseur acide de déshydratation est choisi parmi HCl, H₂SO₄, H₃PO₂, H₃PO₄, HNO₃, AlCl₃, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide méthanesulfinique, l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique seuls ou en mélange.

[0052] De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est introduit dans un ratio molaire du catalyseur par rapport à la charge comprenant un hexose, exprimé en pourcentage molaire (%mol), compris entre 0,01 et 10 %mol, de préférence entre 0,05 et 8 %mol, de préférence entre 0,1 et 6 %mol, de préférence entre 0,2 et 5 %mol, de manière préférée entre 0,3 et 4 %mol et de manière très préférée entre 0,5 et 3 %mol.

[0053] Dans un mode de réalisation, le solvant de synthèse est un solvant organique avantageusement choisi parmi la butan-2-one, l'acétone, l'anhydride acétique, la N,N,N',N'-tétraméthylurée, le benzonitrile, l'acétonitrile, la méthyléthylcétone, le propionitrile, l'hexaméthylphosphoramide, le nitrobenzène, le nitrométhane, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le propylène carbonate et la g-valérolactone. De préférence, le solvant de synthèse est choisi parmi l'acétone, l'hexaméthylphosphoramide, le N,N-diméthylformamide, le sulfolane, la N-méthylpyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le propylène carbonate et la g-valérolactone. De manière très préférée, le solvant de synthèse est le diméthylsulfoxyde (DMSO).

[0054] L'étape de déshydratation peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, elle peut avantageusement être mise en œuvre en discontinu (appelé batch selon la terminologie anglaise) ou en continu. L'ajout de la charge peut être progressive (appelé fed-batch selon la terminologie anglaise) dans le cas d'une mise en œuvre discontinue ou étagée dans différents réacteurs CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor en terminologie anglaise) en série dans une mise en œuvre continue.

[0055] Dans un mode de réalisation, de l'eau présente dans le milieu réactionnel est extraite durant la synthèse de 5-HMF.

[0056] Suivant les conditions de pression et de température, le milieu réactionnel est au-dessus ou en dessous du point de bulle du mélange. Par point de bulle, on désigne les conditions de pression et de température dans lesquelles les premières bulles de gaz apparaissent pour un liquide. Quand le milieu réactionnel est au-dessus du point de bulle du mélange, la phase vapeur peut être soutirée du réacteur, rectifiée et condensée pour former des condensats d'eau qui contiennent moins de 10% poids du solvant de synthèse, préférentiellement moins de 5% poids du solvant de synthèse et encore plus

préférentiellement moins de 1 % poids de solvant de synthèse.

- [0057] Ladite eau peut être issue de l'étape de déshydratation, par exemple de l'eau est formée lors de la réaction de déshydratation du sucre en 5-HMF (3 moles d'eau générées par mole de 5-HMF produite). Cette eau peut également être de l'eau résiduelle non extraite à l'étape a).
- [0058] Avantageusement l'eau extraite durant la synthèse représente au moins 50 % en poids de l'eau produite lors de la déshydratation, préférentiellement au moins 80 % en poids, encore plus préférentiellement au moins 90 % en poids.
- [0059] Avantageusement l'eau extraite durant la synthèse peut être recyclée dans les mêmes conditions que l'eau extraite à l'étape a).
- [0060] Avantageusement, l'effluent de synthèse comprend du solvant de synthèse qui représente entre 30 et 95 % poids de l'effluent de synthèse, de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.
- [0061] Avantageusement, l'effluent de synthèse comporte du 5-HMF qui représente plus de 1 % poids de l'effluent de synthèse, de préférence plus de 10 % poids, de préférence plus de 15 % poids, et de préférence moins de 50 % poids, de préférence moins de 40 % poids, de manière préférée moins de 30 % poids.
- [0062] Avantageusement l'extraction de l'eau durant la synthèse se fait dans des conditions qui permettent qu'au moins 90 % du solvant de synthèse engagé dans l'étape de déshydratation est récupéré dans l'effluent de synthèse, préférentiellement au moins 95 % et encore plus préférentiellement au moins 99 %..
- [0063] Dans un mode de réalisation, l'effluent de synthèse peut en outre contenir des impuretés, en particulier des humines. On appelle « humines » l'ensemble des composés polymériques indésirables formés lors de la synthèse du 5-HMF. Les humines représentent, avantageusement, moins de 30 % poids de la charge, de préférence moins de 20 % poids.
- [0064] Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape de neutralisation de l'effluent de synthèse, de préférence par mise en contact dudit effluent de synthèse avec un composé basique, qui suit l'étape b) de déshydratation.
- [0065] Avantageusement le composé basique est choisi parmi NaOH, KOH, NH₄OH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaHCO₃, KHCO₃, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂.
- [0066] L'effluent de synthèse contient le catalyseur acide de déshydratation, l'étape de neutralisation permet avantageusement de réduire la réactivité du milieu et ainsi d'éviter les mécanismes de dégradation du 5-HMF, ou encore diminuer la corrosion des matériaux des équipements en aval de l'étape de déshydratation. La réaction pouvant produire quelques acides organiques, la quantité d'agent de neutralisation peut avanta-

geusement permettre de neutraliser l'ensemble des acides présents dans les effluents de synthèse.

- [0067] L'étape de neutralisation est avantageusement réalisée à minima au rapport stœchiométrique de la quantité de catalyseur engagé. La réaction de déshydratation pouvant produire quelques acides organiques, la neutralisation est généralement réalisée en légère sur-stœchiométrie par rapport au catalyseur engagé, préférentiellement entre 1 et 2 fois le rapport stœchiométrique, préférentiellement entre 1 et 1,5 le rapport stœchiométrique.
- [0068] L'étape optionnelle de neutralisation peut être réalisée :
- [0069] - en ligne sur les effluents de synthèse lorsqu'ils sont transférés à l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse,
- [0070] - lors de l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse,
- [0071] - en cas de synthèse en mode batch ou fed-batch dans la cuve de synthèse en fin d'étape, à la pression et à la température du milieu réactionnel.
- [0072] Etape c) de substitution du solvant de synthèse
- [0073] Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape c) de substitution du solvant de synthèse présent dans l'effluent de synthèse par une solution aqueuse et obtention d'une solution aqueuse de 5-HMF.
- [0074] Avantageusement la solution aqueuse comprend entre 5 et 60 % en poids d'eau.
- [0075] Cette étape permet d'utiliser dans le procédé un solvant de synthèse organique performant du point de vue de la sélectivité et de la productivité de la réaction et de produire du 5-HMF pour des applications pour lesquelles une solution aqueuse est suffisante, par exemple dans le cas des résines pour le collage en substitution des résines phénol-formaldéhyde.
- [0076] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend les étapes suivantes :
- [0077] i) mise en contact de l'effluent de synthèse avec un flux liquide comprenant au moins 80% en poids d'eau, préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'eau, et obtention d'un mélange aqueux ;
- [0078] ii) extraction liquide/liquide du mélange aqueux obtenu à l'étape i) réalisée en présence d'un solvant d'extraction pour obtenir au moins un effluent aqueux comprenant du solvant de synthèse, et un effluent organique intermédiaire comprenant du 5-HMF et du solvant d'extraction ;
- [0079] iii) séparation du solvant d'extraction de l'effluent organique intermédiaire et obtention d'une solution aqueuse de 5-HMF.
- [0080] Etape i) de mise en contact de l'effluent de synthèse avec un flux liquide
- [0081] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend une étape i) de mise en contact de l'effluent de synthèse

avec un flux liquide comprenant au moins 80% en poids d'eau, préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'eau, et obtention d'un mélange aqueux ;

- [0082] Avantageusement, le 5-HMF représente plus de 1 % poids de l'effluent de synthèse mis en contact à l'étape i), de préférence plus de 10 % poids, de préférence plus de 15 % poids et de préférence moins de 50 % poids, de préférence moins de 40 % poids, de manière préférée moins de 30 % poids.
- [0083] Avantageusement, le solvant de synthèse représente entre 30 et 95 % poids de l'effluent de synthèse mis en contact à l'étape i), de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.
- [0084] Avantageusement, l'étape i) est réalisée à une température comprise entre 0 et 80°C, de préférence entre 10°C et 40°C et généralement à température ambiante, c'est-à-dire entre 15°C et 35°C.
- [0085] Avantageusement, le mélange aqueux obtenu à l'issue de l'étape i) contient entre 10 % et 90 % poids d'eau, de préférence entre 20 et 80 % poids d'eau, de préférence entre 40 et 75 % poids d'eau.
- [0086] Dans plusieurs modes de réalisation, le flux liquide comprenant au moins 80% en poids d'eau peut être issu d'un ou plusieurs flux du procédé tels que : le contre-extrait aqueux de l'étape de contre lavage, les condensats produits à l'étape de déshydratation b), l'eau extraite à l'étape a), l'eau produite à l'étape de régénération du solvant de synthèse, ou tout autre flux liquide comprenant au moins 80% poids d'eau, préférentiellement au moins 90% poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% poids d'eau.
- [0087] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend en outre une étape de séparation liquide-solide du mélange aqueux obtenu à la suite de l'étape i) préalablement à l'étape ii) d'extraction liquide/liquide.
- [0088] Une partie des humines éventuellement présentes initialement dans l'effluent de synthèse peuvent précipiter. Le mélange aqueux obtenu à l'étape i) peut alors être avantageusement soumis à une étape de séparation liquide-solide, de manière à obtenir un liquide séparé de particules solides en suspension et un résidu solide comprenant des humines et qui est de préférence éliminé du procédé. Une telle étape de séparation liquide-solide permet ainsi d'éliminer les humines qui ont précipité. Cette étape de séparation liquide-solide est réalisée de préférence à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 10°C et 40°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 15°C et 35°C). L'étape de séparation liquide-solide peut-être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple avec un filtre-pressé, un filtre à bande, un filtre à tambour, un filtre à bougie un clarificateur, un

décanteur, une centrifugeuse ou toute combinaison de ces techniques. Avantageusement, l'étape de séparation liquide-solide est une filtration, de préférence réalisée par un filtre-presse.

[0089] Etape ii) d'extraction liquide/liquide

[0090] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend une étape ii) d'extraction liquide/liquide du mélange aqueux obtenu à l'étape i) réalisée en présence d'un solvant d'extraction pour obtenir au moins un effluent aqueux comprenant du solvant de synthèse, et un effluent organique intermédiaire comprenant 5-HMF et du solvant d'extraction ;

[0091] L'extraction liquide/liquide réalisée à l'étape ii) correspond avantageusement à un lavage du mélange aqueux obtenu à l'étape i) par un solvant d'extraction organique. De préférence, l'extraction liquide/liquide réalisée à l'étape ii) est une extraction à contre-courant du mélange aqueux obtenu à l'étape i) par un solvant d'extraction. L'extraction peut être réalisée par exemple dans une batterie de mélangeurs-décanteurs, dans une colonne remplie de garnissage vrac ou structuré, dans une colonne pulsée, ou bien encore dans une colonne agitée.

[0092] L'étape ii) d'extraction liquide/liquide est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0 et 80°C, de préférence entre 5°C et 60°C, de préférence entre 10°C et 40°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 15°C et 35°C).

[0093] La proportion pondérale (poids/poids) de solvant d'extraction par rapport au mélange aqueux est de préférence de 0,2 à 5, de préférence comprise entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5.

[0094] De manière non limitative, le solvant d'extraction est de préférence choisi parmi des solvants organiques chlorés, des éthers, des esters, des cétones, des aldéhydes, et des composés aromatiques. De préférence le solvant d'extraction est un solvant chloré ayant entre 1 et 10 atomes de carbone, noté ci-après en « C1-C10 », un éther ayant entre 2 et 10 atomes de carbone (C2-C10), un ester ayant entre 4 et 10 atomes de carbone (C4-C10), une cétone ayant entre 3 et 10 atomes de carbone (C3-C10), un aldéhyde entre 1 et 10 atomes de carbone (C1-C10), un composé aromatique C4-C10. De manière préférée, le solvant d'extraction est choisi parmi le dichlorométhane, le diéthyléther, le diisopropyléther, la méthyléthylcétone, le méthylisopropylcétone, le méthylisobutylcétone, le thiophène, l'anisole et le toluène, seuls ou en mélange. De manière très préférée, le solvant d'extraction est le méthylisobutylcétone (MIBC ou MIBK selon la terminologie anglaise).

[0095] Avantageusement, le solvant d'extraction est choisi de manière à :

[0096] - avoir une très forte différence de volatilité avec le 5-HMF de manière à faciliter sa séparation à l'étape iii) séparation du solvant d'extraction de l'effluent organique inter-

- médiaire et limiter la dégradation du 5-HMF, c'est-à-dire de manière à présenter à l'étape iii) un taux de vaporisation permettant de ne pas dégrader le 5-HMF et de minimiser la quantité de solvant d'extraction résiduel,
- [0097] - former avantageusement à l'étape iii) un azéotrope hétérogène avec l'eau, de préférence riche en solvant d'extraction, c'est-à-dire à plus de 50 % poids de solvant d'extraction, de préférence à plus 60 % poids de solvant d'extraction et de manière préférée à plus de 70 % poids de solvant d'extraction. Avantageusement, ledit azéotrope du mélange eau/solvant d'extraction a une température d'ébullition significativement inférieure à celle de l'eau, de préférence inférieure d'au moins 5°C à la température d'ébullition de l'eau, de préférence inférieure d'au moins 8°C à la température d'ébullition de l'eau et de manière préférée inférieure d'au moins 10°C à la température d'ébullition de l'eau.
- [0098] L'effluent organique intermédiaire peut contenir du solvant de synthèse. De préférence, ledit effluent organique intermédiaire contient de préférence du 5-HMF et du solvant de synthèse dans un rapport pondéral, 5-HMF/(solvant de synthèse+5-HMF), compris entre 50/50 et 99/01, de préférence compris entre 50/50 et 95/05, de préférence compris entre 55/45 et 90/10, plus préférentiellement compris entre 60/40 et 85/15 et de manière préférée compris entre 65/35 et 80/20.
- [0099] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend en outre une étape de contre lavage de l'effluent organique intermédiaire obtenu à l'étape ii), en présence d'un solvant aqueux, préalablement à l'étape iii) de séparation, pour obtenir au moins un effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse comprenant du 5-HMF, du solvant d'extraction et ayant une teneur en solvant de synthèse inférieure ou égale à 20% en poids par rapport au poids du 5-HMF, et un contre-extrait aqueux comprenant du solvant de synthèse.
- [0100] Dans un mode de réalisation, le contre-extrait aqueux est avantageusement envoyé en partie ou en totalité à l'étape de mise en contact i).
- [0101] Lorsque l'étape de contre-lavage est mise en œuvre, le solvant d'extraction introduit à l'étape ii) est choisi parmi les solvants organiques non miscibles avec l'eau, de manière à former deux phases liquides à l'étape de contre-lavage. Cette propriété est fortement dépendante de la proportion relative des débits de charge, de solvant aqueux de contre-extraction et de solvant d'extraction mis en œuvre dans le procédé.
- [0102] L'introduction du solvant aqueux est réalisée de manière à ce que la quantité de solvant aqueux soit la plus faible possible de façon à réduire les coûts, mais suffisante pour garantir une teneur pondérale en solvant de synthèse dans l'effluent organique intermédiaire faible et de préférence inférieure ou égale à 20,00 % poids par rapport au poids du 5-HMF, préférentiellement inférieure ou égale à 15,00 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de manière préférée comprise entre 0,01 et 15,00% poids par rapport

au poids du 5-HMF, de manière très préférée entre 0,01 et 10,00% poids par rapport au poids du 5-HMF.

- [0103] Avantagement, le solvant aqueux de contre-lavage comprend au moins 95 % poids d'eau, de préférence au moins 98 % poids d'eau (100% étant le maximum). Le solvant aqueux peut éventuellement comprendre du solvant de synthèse et/ou du solvant d'extraction. L'efficacité du contre-lavage est d'autant plus élevée que la quantité de solvant de synthèse présente dans le solvant aqueux de contre-lavage est faible. De manière préférée, le solvant aqueux peut comprendre au plus 1,0 % poids, et de préférence au plus 0,1 % poids de solvant de synthèse.
- [0104] Selon plusieurs modes de réalisation, le solvant aqueux de contre-lavage est issu d'un ou plusieurs flux du procédé suivants : les condensats produits à l'étape b) de déshydratation, l'eau extraite de la charge à l'étape a), l'eau produite à l'étape de régénération du solvant de synthèse ou tout autre flux aqueux contenant une quantité de solvant de synthèse de préférence inférieure ou égale à 1 % poids et de manière préférée inférieure ou égale à 0,1% poids.
- [0105] L'étape de contre-lavage est avantagement une extraction liquide-liquide d'un flux organique, en particulier de l'extrait organique intermédiaire obtenu à l'étape ii) à contre-courant du solvant aqueux de contre-lavage. Cette étape peut être réalisée par exemple dans une batterie de mélangeurs-décanteurs, dans une colonne remplie de garnissage vrac ou structuré, dans une colonne pulsée, ou bien encore dans une colonne agitée.
- [0106] L'étape de contre lavage est réalisée de préférence à une température comprise entre 0 et 80°C, de préférence entre 5°C et 60°C, de préférence entre 10°C et 40°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 15°C et 35°C).
- [0107] Le rapport pondéral (poids/poids) en solvant de contre-lavage aqueux par rapport à l'extrait organique intermédiaire est de préférence de 0,04 à 5, de préférence entre 0,07 et 3, de préférence entre 0,1 et 1.
- [0108] L'étape de contre-lavage permet l'obtention d'un contre-extrait aqueux comprenant de préférence au moins 60 % poids d'eau, de préférence au moins 80 % poids d'eau, et d'un effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse. L'effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse obtenu présente une teneur pondérale en solvant de synthèse de préférence inférieure ou égale à 20,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 15,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 5,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 4,0 % poids par rapport au poids de 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 3,0 % poids par rapport au poids de 5-HMF.
- [0109] Dans un mode de réalisation, le contre-extrait aqueux peut être recyclé de façon

similaire à l'eau extraite aux étapes a) et b).

- [0110] Etape iii) de séparation du solvant d'extraction
- [0111] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend une étape iii) de séparation du solvant d'extraction de l'effluent organique intermédiaire et obtention d'une solution aqueuse de 5-HMF.
- [0112] Si un contre-lavage a été préalablement réalisé, l'effluent organique intermédiaire est l'effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse.
- [0113] Dans un mode de réalisation, le solvant d'extraction séparé peut avantageusement être recyclé à l'étape ii) d'extraction.
- [0114] Dans un mode de réalisation, l'étape iii) de séparation est réalisée par hydrodistillation.
- [0115] Un flux aqueux alimente l'étape d'hydrodistillation. Le flux aqueux comprend de préférence plus de 95% en poids d'eau, de préférence plus de 98% en poids d'eau.
- [0116] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le flux aqueux est de l'eau pure, éventuellement externe au procédé, ce qui permet de diminuer encore plus la teneur en solvant de synthèse résiduel dans la solution aqueuse de 5-HMF produite à l'étape c).
- [0117] Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, un flux aqueux isolé au sein du procédé peut être utilisée pour alimenter l'étape d'hydrodistillation, permettant ainsi de limiter les coûts d'opération du procédé et son impact environnemental. Avantagusement, le flux aqueux utilisé peut provenir des condensats produits à l'étape b) de déshydratation, de l'eau extraite à l'étape a), de l'étape de régénération du solvant de synthèse, ou être tout autre flux aqueux contenant moins de 5,0 % en poids de solvant de synthèse, préférentiellement moins de 1,0% en poids de solvant de synthèse et préférentiellement moins de 0,1% en poids de solvant de synthèse.
- [0118] Avantagusement, le solvant d'extraction mis en œuvre dans le procédé forme un azéotrope hétérogène avec le flux aqueux, ledit azéotrope étant de préférence riche en solvant d'extraction, de préférence comprenant plus de 50 % en poids de solvant d'extraction, de préférence à plus 60 % en poids de solvant d'extraction et de manière préférée plus de 70 % en poids de solvant d'extraction. Avantagusement, ledit azéotrope possède une température d'ébullition significativement inférieure à celle du flux aqueux, de préférence inférieure d'au moins 5°C à la température d'ébullition du flux aqueux, de préférence inférieure d'au moins 8°C à la température d'ébullition du flux aqueux, et de manière préférée inférieure d'au moins 10°C à la température d'ébullition du flux aqueux.
- [0119] L'étape d'hydrodistillation peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous vide et en particulier à une pression comprise entre 0,001MPa et 0,1 MPa, de préférence sous vide à une pression entre 0,005 MPa et 0,08 MPa. Avantagusement, l'étape

d'hydrodistillation est mise en œuvre sous vide, en particulier à une pression comprise entre 0,001 MPa et 0,1 MPa, de préférence entre 0,005 MPa et 0,08 MPa, de manière à faciliter la séparation du solvant d'extraction sans dégrader le 5-HMF.

- [0120] Avantagement, l'étape d'hydrodistillation est mise en œuvre dans une colonne de distillation, de préférence à une température de fond de colonne inférieure ou égale à 140°C, de préférence inférieure ou égale à 130°C, de préférence inférieure ou égale à 120°C, de préférence inférieure ou égale à 110°C et de manière préférée inférieure ou égale à 100°C, de manière à faciliter l'élimination du solvant d'extraction sans dégradation du 5-HMF.
- [0121] Dans un mode de réalisation particulier, l'effluent organique intermédiaire et le flux aqueux sont mélangés avant introduction dans une colonne de distillation et le mélange est introduit en un point intermédiaire de la colonne de distillation.
- [0122] Dans un autre mode de réalisation particulier, l'effluent organique intermédiaire est introduit dans la partie supérieure de la colonne de distillation, de préférence dans la moitié supérieure de la colonne de distillation, tandis que le flux aqueux est introduit dans la partie inférieure de la colonne de distillation, de préférence dans la moitié inférieure de la colonne de distillation. Le mélange de l'effluent organique intermédiaire et du flux aqueux est alors réalisé au sein de la colonne de distillation.
- [0123] La condensation des vapeurs en tête de la colonne de distillation génère deux phases liquides : une phase riche en eau qui peut être avantageusement renvoyée dans la colonne à titre de reflux, et une phase riche en solvant d'extraction qui peut être avantageusement recyclée à l'étape ii) d'extraction.
- [0124] Selon l'invention, la solution aqueuse de 5-HMF obtenue à l'issue de l'étape c) comprend une quantité de 5-HMF d'au moins 30 % en poids, de préférence d'au moins 40 % en poids, et de préférence inférieure à 90 % en poids, de préférence inférieure à 85 % en poids et de manière préférée inférieure à 80 % en poids, les pourcentages étant donnés en poids de 5-HMF par rapport au poids de solution aqueuse de 5-HMF obtenue à l'issue de l'étape c).
- [0125] Le procédé selon l'invention permet ainsi de produire une solution aqueuse de 5-HMF présentant très avantageusement une teneur pondérale en solvant de synthèse inférieure ou égale 10 % en poids par rapport au poids de 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 5% en poids par rapport au poids de 5-HMF et de manière préférée inférieure ou égale à 3% en poids par rapport au poids de 5-HMF.
- [0126] Dans un mode de réalisation, l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend en outre une étape de concentration de la solution de 5-HMF en phase organique par séparation d'une partie du solvant d'extraction préalablement à l'étape iii) de séparation du solvant d'extraction de l'effluent organique intermédiaire. Cette étape de concentration permet de produire un effluent organique in-

termédiaire concentré comprenant du 5-HMF et du solvant d'extraction, et un flux comprenant majoritairement du solvant d'extraction.

- [0127] De préférence, le flux comprenant majoritairement du solvant d'extraction est recyclé, en tout ou partie, vers l'étape ii) d'extraction.
- [0128] De manière préférée, la séparation d'une partie du solvant d'extraction à cette étape de concentration de la solution de 5-HMF en phase organique, préalablement à l'étape iii), est réalisée par vaporisation, par exemple dans une colonne à distiller à pression atmosphérique ou sous vide, dans un évaporateur, ou toute méthode connue de l'homme du métier.
- [0129] Selon ce mode préféré, la vaporisation du solvant d'extraction est avantageusement réalisée à pression atmosphérique ou sous vide, de préférence à une pression comprise entre 0,01 MPa et 0,1 MPa, préférentiellement sous vide à une pression comprise entre 0,01 MPa et 0,09 MPa, de manière à limiter la température du liquide et donc la dégradation du 5-HMF. De manière préférée, la température du liquide est maintenue inférieure ou égale à 130°C, de manière préférée maintenue inférieure ou égale 100°C, de manière préférée maintenue inférieure ou égale à 70°C. Le niveau de vide à appliquer pour atteindre ces températures étant bien entendu dépendant du solvant de synthèse et plus particulièrement du solvant d'extraction mis en œuvre et du taux de vaporisation du solvant de synthèse.
- [0130] L'étape de concentration est mise en œuvre avec un taux massique de vaporisation (ou taux d'évaporation), correspondant à la masse de solvant d'extraction vaporisé par rapport à la masse de l'effluent organique intermédiaire issu de l'étape ii) d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 %, de préférence d'au moins 70 %, de préférence d'au moins 75%, de préférence d'au moins 80%, de préférence d'au moins 85%, de manière préférée d'au moins 90%, et de préférence au maximum de 99%. Avantageusement, le taux de vaporisation est défini en fonction du solvant d'extraction de manière à ne pas dégrader le 5-HMF, mais aussi afin de minimiser la quantité de solvant d'extraction résiduel à séparer à l'étape iii) tout en garantissant l'absence de séparation de phase liquide (c'est-à-dire tout en garantissant à la phase liquide de rester monophasique) lorsque l'effluent organique intermédiaire concentré est mis en contact avec un flux aqueux à l'étape iii) lorsque celle-ci est réalisée par hydrodistillation.
- [0131] Avantageusement, l'effluent organique intermédiaire concentré obtenu à l'issue de l'étape de concentration présente très avantageusement un taux de 5-HMF d'au moins 40 % en poids par rapport au poids de l'effluent organique intermédiaire concentré, de préférence d'au moins 50% en poids, de préférence d'au moins 60% en poids, et de préférence au maximum 95 % en poids, de préférence au maximum 90 % en poids et de manière préférée au maximum 85 % poids par rapport au poids de l'effluent organique intermédiaire concentré. En d'autres termes, l'effluent organique inter-

médiaire concentré présente de préférence un taux de solvant d'extraction résiduel d'au moins 5 % en poids par rapport au poids de l'effluent organique intermédiaire concentré, de préférence d'au moins 10 % en poids, et de préférence au maximum 60% en poids, de préférence au maximum 50% en poids, de préférence au maximum 40 % poids, par rapport au poids de l'effluent organique intermédiaire concentré.

[0132] Etape d) de régénération du solvant de synthèse

[0133] Dans un mode de réalisation, le procédé selon l'invention comprend en outre une étape d) de régénération du solvant de synthèse substitué à l'étape c).

[0134] On entend par « régénération », l'obtention d'un flux comprenant majoritairement le solvant désiré.

[0135] Avantagement le solvant de synthèse régénéré est recyclé vers l'étape a).

[0136] Le flux comprenant le solvant de synthèse substitué peut contenir une fraction d'eau qui peut être séparée et recyclée vers un flux aqueux global ou une des étapes nécessitant la présence d'une solution aqueuse. La présence d'eau dans ce flux n'est pas préjudiciable au procédé qui tire profit de l'extraction de l'eau à l'étape a) d'extraction et substitution de l'eau de la charge par le solvant de synthèse pour conserver la sélectivité de conversion du sucre en 5-HMF.

[0137] Lors de cette étape d) le solvant de synthèse peut être purifié et purgé au moins en partie par exemple des co-produits de la réaction de synthèse. Parmi les co-produits, on peut retrouver notamment :

[0138] - des sucres non convertis de la charge ;

[0139] - des oligomères saccharidiques produits lors de la synthèse ;

[0140] - du 5-HMF ;

[0141] - des acides neutralisés à l'étape de neutralisation ;

[0142] - des humines, par exemple non filtrées à l'étape de précipitation et de filtration.

[0143] Dans le mode de réalisation dans lequel l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend les étapes i), ii) et iii), c'est l'effluent aqueux comprenant du solvant de synthèse obtenu à l'étape ii) qui est utilisé dans l'étape d) de régénération du solvant de synthèse.

[0144] Dans ce mode de réalisation, l'effluent aqueux peut également comprendre une faible quantité de solvant d'extraction qui peut lui-même être régénéré, optionnellement purgé des coproduits, et avantagement recyclé vers l'étape ii).

[0145] L'étape de régénération peut avantagement être réalisée par une succession de séparation gaz / liquide dans des équipements d'évaporation ou de distillation. Généralement un premier étage d'évaporation permet de récupérer la majorité du solvant d'extraction, au moins 70%, préférentiellement au moins 80%, encore préférentiellement, 90%. Une deuxième étape permet de finir d'appauvrir le flux en eau, le flux contient alors moins de 10% en poids d'eau, préférentiellement moins de 5 % en poids

d'eau, encore préférentiellement moins de 1% en poids d'eau. La dernière étape consiste à finaliser l'évaporation du solvant de synthèse des coproduits lourds du procédé. La perte en solvant de synthèse dans la purge de produit lourd est alors inférieure à 10 % du solvant engagé en synthèse, préférentiellement inférieure à 5% du solvant engagé en synthèse et encore préférentiellement inférieure à 1% du solvant engagé en synthèse.

- [0146] Préférentiellement, la cascade de séparation est réalisée avec une température maximale imposée par la stabilité thermique des produits et la séparation est poussée par réduction successives de la pression. Cette température est généralement comprise entre 50 et 200 °C, préférentiellement entre 80 et 150°C et encore plus préférentiellement entre 100 et 130°C.
- [0147] Les évaporations peuvent avantageusement être réalisées dans des échangeurs conventionnel type tubes et calendres suivi de ballons de séparation gaz / liquide ou dans des évaporateurs dit à simple ou multiple effets assurant la séparation gaz / liquide et l'apport de chaleur nécessaire à l'évaporation.
- [0148] Préférentiellement les dernières étapes d'évaporation sont réalisées dans des équipements à faible temps de séjour tel qu'un évaporateur à film raclé afin de limiter la dégradation des humines et extraire ces humines dont la viscosité peut dépasser les 1000 cP à 100 °C.

DESCRIPTION DES FIGURES

- [0149] Des exemples de réalisation particuliers de l'invention, non limitatifs, sont décrits ci-dessous en faisant référence aux figures annexées.
- [0150] [Fig.1] : Une charge 1 sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose est envoyée vers une étape a) dans laquelle l'eau de la solution aqueuse est extraite en un flux 4 puis substituée par un flux de solvant de synthèse 2, et un mélange 3 est obtenu. Le mélange 3 est mis en contact lors d'une étape b) avec un catalyseur acide de déshydratation pour former un milieu réactionnel. La synthèse débute et est opérée à une température comprise entre 50°C et 150°C, de préférence entre 60°C et 140°C, de manière préférée entre 70°C et 130°C et de manière très préférée entre 80°C et 120°C, et à une pression comprise entre 0,001 MPa et 1 MPa, de préférence entre 0,01 MPa et 0,1 MPa, et on obtient un effluent de synthèse 5 comprenant du 5-HMF et du solvant de synthèse. L'effluent de synthèse 5 est envoyé vers une étape c) dans laquelle le solvant de synthèse est substitué par une solution aqueuse 22 pouvant provenir du flux 4, et une solution aqueuse de 5-HMF 17 est obtenue. Le solvant de synthèse substitué 12 est envoyé vers une étape d) de recyclage du solvant de synthèse 12 qui est optionnellement purgé des co-produits de synthèse 21, et le solvant de synthèse recyclé est envoyé vers l'étape a). Les pertes en solvant de synthèses sont compensées par un

appoint de solvant de synthèse 23.

[0151] [Fig.2] : Une charge 1 sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose est envoyée vers une étape a) dans laquelle l'eau de la solution aqueuse est extraite en un flux 4 puis substituée par un flux de solvant de synthèse 2, et un mélange 3 est obtenu. Le mélange 3 est mis en contact lors d'une étape b) avec un catalyseur acide de déshydratation, pour former un milieu réactionnel, la synthèse débute et est opérée à une température comprise entre 50°C et 150°C, de préférence entre 60°C et 140°C, de manière préférée entre 70°C et 130°C et de manière très préférée entre 80°C et 120°C, et à une pression comprise entre 0,001 MPa et 1 MPa, de préférence entre 0,01 MPa et 0,1 MPa, et on obtient un effluent de synthèse 5 comprenant du 5-HMF et du solvant de synthèse. L'effluent de synthèse 5 est envoyé vers l'étape c) de substitution du solvant de synthèse. Cette étape débute par une étape i) dans laquelle l'effluent de synthèse 5 est mis en contact avec un flux liquide 6 comprenant au moins 80% en poids d'eau, préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'eau, provenant d'un flux global aqueux 22 pouvant être alimenté par le flux 4, et on obtient un mélange aqueux 7. Le mélange aqueux 7 est envoyé vers une étape ii) d'extraction liquide/liquide dans laquelle est extrait par un solvant d'extraction 10, un flux aqueux 12 comprenant du solvant de synthèse, et on obtient un effluent organique intermédiaire 14 comprenant du 5-HMF et du solvant d'extraction. L'effluent organique intermédiaire 14 est envoyé vers une étape iii) dans laquelle le solvant d'extraction est séparé de l'effluent organique intermédiaire 14 à l'aide d'une solution aqueuse 16 provenant d'un flux aqueux global 22, et on obtient un flux 18 de solvant d'extraction pouvant être recyclé vers l'étape ii) (flux 10), et une solution aqueuse de 5-HMF 17. Le flux aqueux 12 est envoyé vers une étape d) de régénération du solvant de synthèse, dans laquelle le solvant de synthèse est extrait et est optionnellement purgé des co-produits de synthèse 21, et le solvant de synthèse est recyclé vers l'étape a). Les pertes en solvants de synthèse et d'extraction sont compensées par des appoints, respectivement un appoint de solvant de synthèse 23 et un appoint de solvant d'extraction 24.

[0152] [Fig.3] : Une charge 1 sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose est envoyée vers une étape a) dans laquelle l'eau de la solution aqueuse est extraite en un flux 4 puis substituée par un flux de solvant de synthèse 2, et un mélange 3 est obtenu. Le mélange 3 est mis en contact lors d'une étape b) avec un catalyseur acide de déshydratation, pour former un milieu réactionnel, la synthèse débute et est opérée à une température comprise entre 50°C et 150°C, de préférence entre 60°C et 140°C, de manière préférée entre 70°C et 130°C et de manière très préférée entre 80°C et 120°C, et à une pression comprise entre 0,001 MPa et 1 MPa, de préférence entre 0,01 MPa et 0,1 MPa, et on obtient un effluent de synthèse 5 comprenant du 5-HMF et du solvant

de synthèse. L'effluent de synthèse 5 est envoyé vers l'étape c) de substitution du solvant de synthèse. Cette étape débute par une étape i) dans laquelle l'effluent de synthèse 5 est mis en contact avec un flux liquide 6 comprenant au moins 80% en poids d'eau, préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% en poids d'eau, provenant d'un flux global aqueux 22 pouvant être alimenté par le flux 4, et on obtient un mélange aqueux 7. Le mélange aqueux 7 est envoyé vers une étape iv) de séparation liquide-solide dans laquelle les impuretés et notamment les humines sont séparées en un flux 9. Le flux purifié 8 est envoyé vers une étape ii) d'extraction liquide/liquide dans laquelle le solvant de synthèse est extrait en un flux 12 par un solvant d'extraction 10, et on obtient un effluent organique intermédiaire 11 comprenant du 5-HMF et du solvant d'extraction. L'effluent organique intermédiaire 11 est envoyé vers une étape v) de contre lavage en présence d'un solvant aqueux 13 issu du flux global aqueux 22, et on obtient un effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse 14 comprenant du 5-HMF, du solvant d'extraction et ayant une teneur en solvant de synthèse inférieure ou égale à 20% en poids par rapport au poids du 5-HMF, et un contre extrait aqueux 15 comprenant du solvant de synthèse qui peut être envoyé vers l'étape i). L'effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse 14 est envoyé vers une étape iii) dans laquelle le solvant d'extraction est séparé de l'effluent organique intermédiaire 14 à l'aide d'une solution aqueuse 16 provenant d'un flux aqueux global 22, et on obtient un flux 18 de solvant d'extraction pouvant être recyclé vers l'étape ii) contribuant au flux global de solvant d'extraction 10, et une solution aqueuse de 5-HMF 17. Le flux aqueux 11 est envoyé vers une étape d) de régénération du solvant de synthèse dans lequel ledit solvant de synthèse est extrait du flux 12 et est optionnellement purgé des co-produits de synthèse 21, et le solvant de synthèse est recyclé vers l'étape a), et optionnellement de l'eau 20 est extraite du flux 11 qui peut être envoyée vers le flux global aqueux 22, et optionnellement du solvant d'extraction 19 est extrait du flux 12 qui peut être envoyé vers le flux global de solvant d'extraction 10. Les pertes en solvants de synthèse et d'extraction sont compensées par des appoints, respectivement un appoint de solvant de synthèse 23 et un appoint de solvant d'extraction 24.

EXEMPLES

[0153] Exemple 1 – Synthèse de 5-HMF en mode « batch » d'un sirop à 70% de fructose selon l'art antérieur :

[0154] Le fructose est introduit sous la forme d'une solution aqueuse à 70 % en poids de sucre dans du DMSO, de sorte que la concentration de fructose soit de 30 % poids. Le mélange est porté à une température de 120°C, et un catalyseur acide, l'acide méthane-sulfonique, est ajouté tel avec un ratio molaire catalyseur / sucre de 1 % mol.

- [0155] La pression est maintenue à l'ambient soit 0,1013 MPa. Dans ces conditions de pression et de température, le milieu réactionnel est au-dessus du point de bulle du mélange donc sans phase vapeur à extraire. Le milieu réactionnel est maintenu à la température et pression indiqués ci-dessus pendant 4 h.
- [0156] L'effluent de synthèse issu de l'étape de déshydratation contient 57,1 % en poids de DMSO, 14,3 % en poids de 5-HMF et 19,6 % en poids d'eau, soit un rendement molaire de 5-HMF par rapport au fructose de 68 %. Des composés polymériques (humines) solubles dans le milieu réactionnel ont été formés et représentent avec le fructose non converti 9 % en poids de la solution.
- [0157] Exemple 2 – Synthèse de 5-HMF en mode batch d'un sirop à 70% poids de fructose et 30% poids d'eau selon l'invention :
- [0158] Le fructose est introduit sous la forme d'une solution aqueuse à 70 % en poids de sucre dans du DMSO de sorte que le mélange eau / DMSO / fructose ait une composition de 11,4 / 62 / 26,6 % en poids. Le mélange ainsi obtenu est distillé pour éliminer l'eau dans une colonne à garnissage développant 8 étages théoriques dont la pression en fond est maintenue à 0,01 MPa, le rebouillage et le reflux étant réglé de sorte à obtenir un produit de fond dont la composition en eau / DMSO / fructose est respectivement de 0,1 / 30 / 69,9 % en poids. Le mélange ainsi obtenu est amené à 120°C et 0,1023 MPa. Un catalyseur acide, l'acide methanesulfonique, est ajouté tel avec un ratio molaire catalyseur / sucre de 1 % mol.
- [0159] La pression est maintenue à 0,1013 MPa. Dans ces conditions de pression et de température, le milieu réactionnel est en-dessous du point de bulle du mélange donc sans phase vapeur à extraire. Le milieu réactionnel est maintenu à la température et pression indiqués ci-dessus pendant 4 h.
- [0160] L'effluent de synthèse issu de l'étape de déshydratation contient 69,9 % en poids de DMSO, 16,7 % en poids de 5-HMF et 7,6 % en poids d'eau, soit un rendement molaire de 5-HMF par rapport au fructose de 79,5 %. Des composés polymériques (humines) solubles dans le milieu réactionnel ont été formés et représentent avec le fructose non converti 5,8 % en poids de la solution.
- [0161] Ainsi, en réalisant une synthèse avec les mêmes pression, température, quantité de catalyseur, durée et concentration en fructose, par rapport à l'exemple 1, l'invention permet de traiter un sirop de fructose et d'en améliorer de façon très significative le rendement (79,5% molaire selon l'invention et 68 % molaire selon l'exemple 1 de l'art antérieur).
- [0162] Exemple 3 – Production d'une solution aqueuse de 5-HMF par conversion d'un sirop à 70% poids de fructose et 30% poids d'eau selon l'invention :
- [0163] Le procédé exemplifié est conforme à celui représenté à la [Fig.3].
- [0164] Le procédé traite un débit de sirop de 1 t/h soit 700 kg/h de fructose. Le sirop est

mélangé au flux contenant du DMSO recyclé en provenance de l'étape de régénération du solvant de synthèse, les pertes en DMSO du procédé sont compensées par l'appoint de 27,1 kg/h de DMSO. Le mélange ainsi obtenu contient 20,3% en poids de fructose, 0,6 % en poids de MIBK (issu du solvant de synthèse recyclé sortant de l'étape de régénération), 32,2 % en poids d'eau et 46,8% poids de DMSO.

- [0165] Ce mélange est distillé pour éliminer l'eau dans une colonne à garnissage développant 8 étages théoriques dont la pression en fond est maintenue à 0,01 MPa, le rebouillage et le reflux étant réglé de sorte à obtenir un produit de fond dont la composition en eau est de 0,1 % en poids et dont la composition en DMSO de l'eau évacuée en tête est de 0,5 % poids. Grâce à cette étape, le produit de fond, qui représente la charge de l'étape de conversion du fructose, a une teneur réduite en eau. L'eau contenue à la fois dans le sirop et dans le solvant de synthèse recyclé est évacuée.
- [0166] . Le mélange ainsi obtenu est porté à 120°C à 0.1013 MPa. Le catalyseur acide qui est l'acide méthanesulfonique (AMS) est introduit avec un ratio molaire AMS / fructose de 1%. La réaction se déroule en batch sur une durée de 4h à l'issue de laquelle est récupéré 6,5 t d'effluent de synthèse comprenant 7,8 % en poids d'eau, 16,7 % en poids de 5-HMF et 5,7 % en poids de sucre non convertis et humines.
- [0167] Cet effluent de synthèse est mélangé au contre-extrait aqueux de l'étape de contre-lavage. L'eau collectée lors des étapes de régénération des solvants de synthèse et d'extraction ou lors la distillation du mélange fructose / DMSO est utilisée pour compléter le mélange permettant de produire un milieu de précipitation dont le ratio massique eau / DMSO est de 0,91 (calculé en tenant compte de l'eau et du DMSO présents dans l'ensemble des flux alimentant l'étape). Après 1h30 de maturation, le mélange aqueux est engagé en filtration sur un filtre presse. A l'issue de la séquence de filtration, le gâteau obtenu est pressé. Cette étape permet ainsi de précipiter et filtrer 31 kg/h des humines produites à la synthèse. Les étapes de précipitation et filtration sont réalisées à 35°C et pression ambiante.
- [0168] Le filtrat, mélangé au filtrat de compactage, est envoyé vers une étape d'extraction liquide / liquide et représente un débit continu de 3,8 t/h. Cette étape, réalisée au travers d'une colonne pulsée développant 9 étages théoriques opère également à température et pression ambiante. Le solvant d'extraction est du MIBK. La quantité de MIBK engagée est telle que le ratio massique MIBK / charge à l'extraction est de 1,5.
- [0169] Dans ces conditions, l'effluent aqueux obtenu à l'étape d'extraction liquide / liquide comprend 4,8 % du 5-HMF produit à la synthèse, soit une perte de production de 4,8 % du 5-HMF liée à cette étape d'extraction. L'effluent aqueux a une composition de 46,2 % en poids de DMSO, 45,1 % en poids d'eau, 6 % en poids de MIBK, 0,5 % poids de 5-HMF et 2,1 % poids de fructose non converti et d'humines. Son débit est de

3,5 t/h.

- [0170] L'effluent aqueux est traité dans une étape de régénération du solvant de synthèse qui consiste en 3 évaporations successives à pression de plus en plus faibles (0,120 MPa, 0,020 MPa, 0,0025 MPa) et température constante de 120°C pour limiter la dégradation des espèces présentes :
- [0171] - La première étape de régénération est opérée à 0,12 MPa. La vapeur est partiellement condensée. Le liquide condensé est renvoyé en amont de la première étape d'évaporation. Cet arrangement permet de produire après condensation partielle un flux aqueux comprenant 97.8% en poids d'eau directement envoyé au ballon d'eau procédé et de récupérer par démixtion le MIBK présent dans l'effluent aqueux. Le flux de MIBK est renvoyé au ballon de collecte du solvant d'extraction. Dans ces conditions, 49% de l'eau contenue dans l'effluent aqueux est extraite et ne requiert pas un traitement ultérieur dans la colonne de séparation eau / DMSO / fructose.
- [0172] - Dans une deuxième étape, l'effluent aqueux issu de la première étape de régénération est à nouveau soumis à une évaporation à 120°C cette fois à une pression de 0,02 MPa ce qui permet de vaporiser 94,2 % du mélange. La vapeur est condensée puis renvoyée à la colonne de séparation eau / DMSO / fructose et représente le plus gros contributeur à l'apport de DMSO. Sa composition est de 34% en poids d'eau et 65 % poids de DMSO, son débit de 2,4 t/h. L'effluent obtenu présente une teneur résiduelle en DMSO de 40 % en poids, et seulement 0,7 % en poids d'eau le reste étant composé du 5-HMF non extrait, du fructose non converti, des humines et des sels présents dans le mélange aqueux.
- [0173] - Dans une troisième étape, l'effluent aqueux issu de la deuxième étape de régénération est une nouvelle fois évaporé dans une technologie d'échangeur à film raclé pour épuiser au maximum la fraction lourde en DMSO. La température est une nouvelle fois de 120°C alors que la pression est réduite à 0,0025 MPa afin de vaporiser 35 % poids du produit. La vapeur est condensée et recyclée à la colonne de séparation eau / DMSO / fructose. Le flux liquide et visqueux ainsi produit ne contient plus que 10% en poids de DMSO et permet de limiter les pertes en solvant de synthèse et par conséquent les besoins en appoint.
- [0174] L'effluent organique intermédiaire obtenu à l'étape d'extraction liquide / liquide est envoyé à une étape de contre-lavage. Son débit est de 5,9 t/h et il contient 1,4 % poids de DMSO, soit 5 % du DMSO engagé en réaction, justifiant le besoin de le récupérer par contre-lavage pour limiter les pertes en solvant de synthèse. L'étape de contre-lavage est réalisée dans une colonne à garnissage développant 3 étages théoriques, à pression et température ambiante et avec un ratio massique solvant / charge de 0,1. Cette étape de contre-lavage permet de réduire les pertes en DMSO contenu dans l'effluent organique intermédiaire. Après contre lavage, les pertes en DMSO contenu

dans l'effluent organique intermédiaire ne représentent ainsi que 0,1 % de la quantité de DMSO engagée à la réaction. L'effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse produit à cette étape comprend 2,3 % poids d'eau, 90,8 % poids de MIBK, 6,4 % poids de 5-HMF et 0,5 % poids d'humines.

- [0175] Cet effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse est concentré à une pression de 0,0217 MPa et une température de 100°C ce qui permet d'atteindre un taux massique de vaporisation de 87,4 % et de produire un effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse et concentré à hauteur de 50% en poids. La fraction vapeur produite à cette étape est condensée. La démixtion permet de séparer un flux liquide comprenant 97,6 % en poids de MIBK et un flux liquide aqueux comprenant 97,9 % en poids d'eau. Le flux de MIBK est recyclé au ballon de collecte de la MIBK pour recyclage, le flux d'eau est collecté au ballon d'eau procédé.
- [0176] L'effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse et concentré est envoyé vers une étape d'hydrodistillation et représente un débit de 736 kg/h. L'étape est opérée à 0,04 MPa dans une colonne à distiller munie d'un garnissage développant 7 étages théoriques, avec un taux de reflux d'eau procédé de 130 kg/h.
- [0177] 542 kg/h d'eau sont injectée en bas de colonne pour diluer le 5-HMF et produire une solution aqueuse de 5-HMF. Le rebouillage est contrôlé pour limiter la teneur en MIBK dans le produit de fond à 0,1 % en poids. La solution aqueuse de 5-HMF ainsi produite a une concentration en 5-HMF de 45 % en poids et 0,4 % poids de DMSO, 50,7 % en poids en eau, 0,1 % poids de MIBK et 3,8 % poids en humines. Les vapeurs de tête sont condensées et sont refroidies à 52°C. La démixtion permet de séparer un flux liquide comprenant 97,2 % en poids de MIBK et un flux liquide aqueux comprenant 98,7 % en poids d'eau. Le flux de MIBK est recyclé au ballon de collecte de la MIBK pour recyclage, le flux d'eau est utilisé pour générer le reflux de la colonne et l'excédent est collecté au ballon d'eau procédé.
- [0178] Le tableau suivant illustre les débits de différents flux du procédé selon l'exemple 3 en termes de débit total et de débit par constituants du flux :

[0179] [Tableaux1]

Débits (Kg/h)	Sirop	Effluent de synthèse	Charge colonne extraction	HMF en solution organique	Effluent aqueux ELL	Solution aqueuse 5-HMF
N° de flux (Figure 3)	1	5	8	14	12	17
Débit total	1000	2337	3849	5841	3517	818
DMSO	0	1631	1708	1	1624	3
H ₂ O	300	182	1561	133	1587	415
MIBK	0	0	30	5304	216	1
5-HMF	0	391	448	372	19	368
Fructose	700	9	9	0	9	0
Humines	0	124	93	31	62	31

Revendications

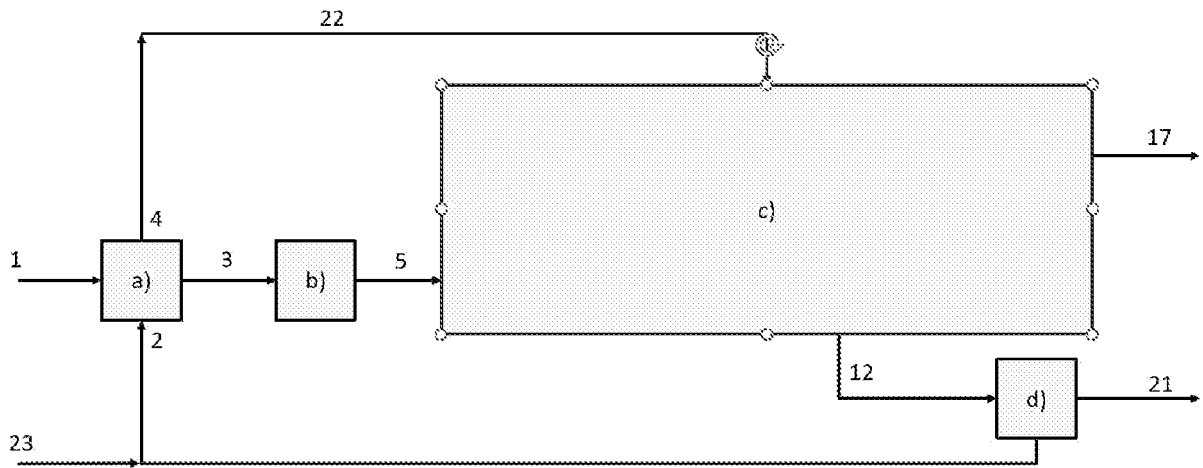
- [Revendication 1] Procédé de production d'une solution de 5-Hydroxyméthylfurfural comprenant les étapes suivantes :
- a) Extraction et substitution de l'eau d'une charge sous forme d'une solution aqueuse comprenant un hexose par un solvant de synthèse et obtention d'un mélange ;
 - b) Mise en contact du mélange obtenu à l'étape a) avec un catalyseur acide de déshydratation, opérée à une température comprise entre 30 et 200°C, de préférence entre 50 et 180°C, de manière préférée entre 70 et 150°C et de manière très préférée entre 90 et 130°C, et à une pression comprise entre 0,001 et 10 MPa, de préférence entre 0,001 et 5 MPa, de manière préférée entre 0,01 et 1 MPa, pour former un milieu réactionnel, et obtention d'un effluent de synthèse comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural et du solvant de synthèse.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'hexose est le fructose ou une unité fructosidique.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le catalyseur acide de déshydratation est choisi parmi HCl, H₂SO₄, H₃PO₂, H₃PO₄, HNO₃, AlCl₃, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide méthanesulfonique, l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique seuls ou en mélange.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le solvant de synthèse est le diméthylsulfoxyde.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape de neutralisation de l'effluent de synthèse, de préférence par mise en contact dudit effluent de synthèse avec un composé basique, qui suit l'étape b) de déshydratation.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape c) de substitution du solvant de synthèse présent dans l'effluent de synthèse par une solution aqueuse et obtention d'une solution aqueuse de 5-Hydroxyméthylfurfural.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, dans lequel l'étape c) de substitution du solvant de synthèse par une solution aqueuse comprend les étapes suivantes :
- i) mise en contact de l'effluent de synthèse avec un flux liquide comprenant au moins 80% en poids d'eau, préférentiellement au moins 90% en poids d'eau, encore plus préférentiellement au moins 95% en

poids d'eau, et obtention d'un mélange aqueux ;
 ii) extraction liquide/liquide du mélange aqueux obtenu à l'étape i) réalisée en présence d'un solvant d'extraction pour obtenir au moins un effluent aqueux comprenant du solvant de synthèse, et un effluent organique intermédiaire comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural et du solvant d'extraction ;
 iii) séparation du solvant d'extraction de l'effluent organique intermédiaire et obtention d'une solution aqueuse de 5-Hydroxyméthylfurfural.

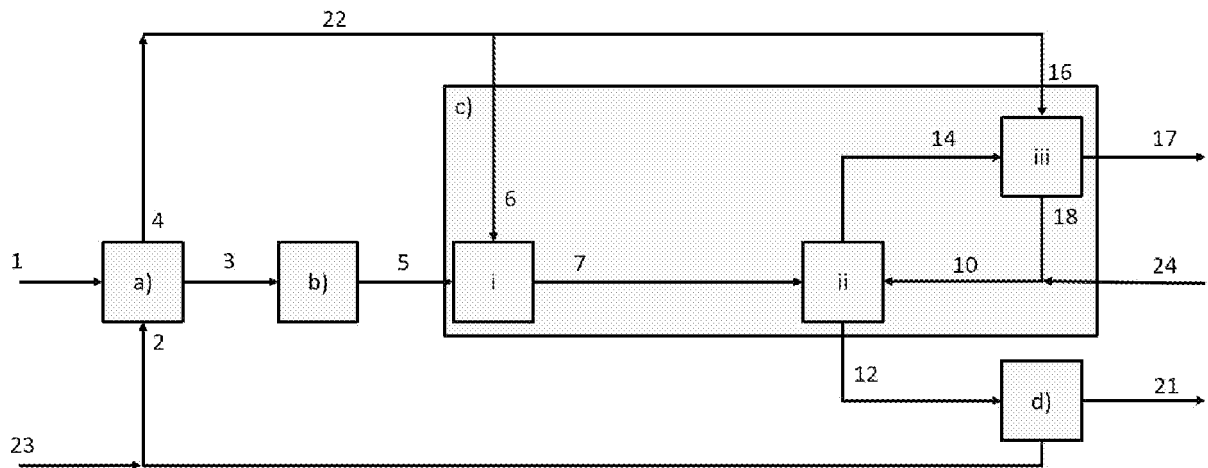
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, dans lequel le solvant d'extraction est le méthylisobutylcétone.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 ou 8, dans lequel le solvant d'extraction séparé peut avantageusement être recyclé à l'étape ii) d'extraction.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, comprenant en outre une étape de séparation liquide-solide du mélange aqueux obtenu à la suite de l'étape i) préalablement à l'étape ii) d'extraction liquide/liquide.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, comprenant en outre une étape de contre lavage de l'effluent organique intermédiaire obtenu à l'étape ii), en présence d'un solvant aqueux, préalablement à l'étape iii) de séparation, pour obtenir au moins un effluent organique intermédiaire appauvri en solvant de synthèse comprenant du 5-Hydroxyméthylfurfural, du solvant d'extraction et ayant une teneur en solvant de synthèse inférieure ou égale à 20% en poids par rapport au poids du 5-Hydroxyméthylfurfural, et un contre extrait aqueux comprenant du solvant de synthèse.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel l'étape iii) de séparation est réalisée par hydrodistillation.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape d) de régénération du solvant de synthèse substitué à l'étape c).
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le solvant de synthèse régénéré est recyclé vers l'étape a).
- [Revendication 15] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'eau extraite de la charge est recyclée et envoyée de manière indépendante vers une ou plusieurs étapes du procédé nécessitant l'apport d'un flux aqueux, ou envoyée vers un flux aqueux global alimentant

lesdites étapes.

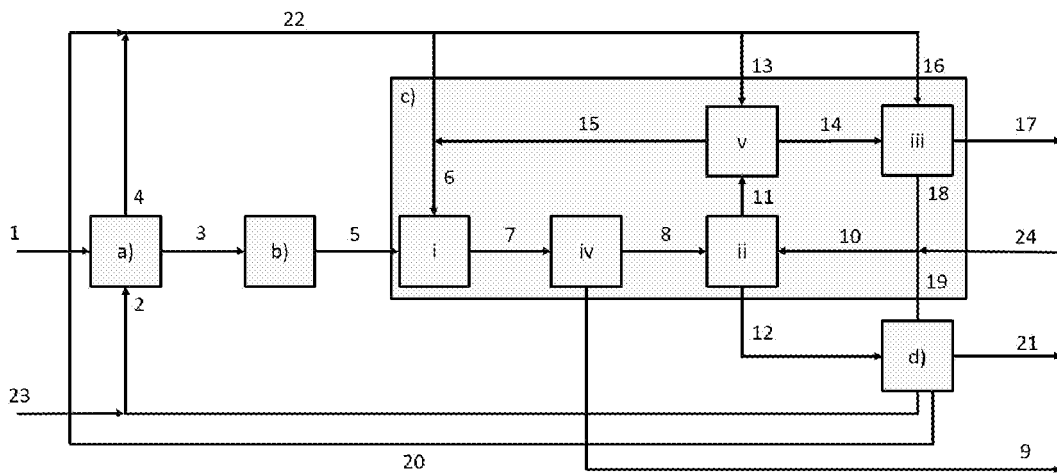
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 913560
FR 2213372

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y	WO 2018/100184 A1 (SUEDZUCKER AG [DE]) 7 juin 2018 (2018-06-07) * revendication 1 * -----	1-15	C07D307/46 B01D11/04 B01D17/025
Y	ROBERT-JAN VAN PUTTEN ET AL: "Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources", CHEMICAL REVIEWS, vol. 113, no. 3, 11 février 2013 (2013-02-11), pages 1499-1597, XP055178262, ISSN: 0009-2665, DOI: 10.1021/cr300182k * paragraphes 4.1.1.2 et 4.1.2.2 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
26 mai 2023		Moriggi, J	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique 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	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213372 FA 913560**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **26-05-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018100184 A1	07-06-2018	AU 2017367187 A1	20-06-2019
		BR 112019011367 A2	15-10-2019
		CA 3045541 A1	07-06-2018
		CN 110035999 A	19-07-2019
		DE 102016224073 A1	07-06-2018
		DK 3548473 T3	01-02-2021
		EA 201991342 A1	31-10-2019
		EP 3548473 A1	09-10-2019
		ES 2852006 T3	10-09-2021
		HU E053818 T2	28-07-2021
		JP 7042272 B2	25-03-2022
		JP 2020511405 A	16-04-2020
		PL 3548473 T3	31-05-2021
		US 2020002300 A1	02-01-2020
		WO 2018100184 A1	07-06-2018
