

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

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

3 131 314

21 N° d'enregistrement national : 21 14338

51 Int Cl⁸ : C 07 D 307/46 (2022.01), B 01 D 11/04, 3/36

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.12.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.06.23 Bulletin 23/26.

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) : JACQUIN Marc et DANG Thi Bich Ngoc.

73 Titulaire(s) : IFP Energies nouvelles EPIC.

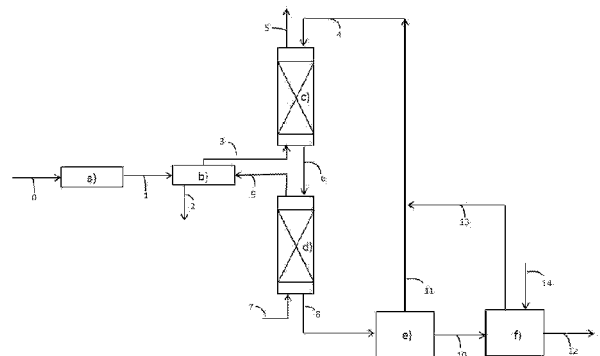
54 **Procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF).**

57 La présente invention concerne un procédé de produc-

tion d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF), comprenant : a) l'oxydation de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) en solution dans du DMSO, en présence d'un oxydant et d'un catalyseur, pour obtenir un effluent comprenant du DFF, b)

la mise en contact de l'effluent précédent avec un contre-extrait aqueux intermédiaire 9, pour obtenir un mélange aqueux 3, c) l'extraction liquide-liquide du mélange aqueux 3 en présence d'un solvant d'extraction, pour produire un raffinat aqueux 5 et un extrait organique intermédiaire 6, d) le contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire 6 par un solvant aqueux, pour produire un contre-extrait aqueux intermédiaire 9 et un raffinat organique 8 qui comprend le DFF et un solvant organique, e) la concentration du raffinat organique 8 par élimination d'au moins une partie du solvant organique, produisant un extrait organique concentré 10, comprenant le DFF et du solvant organique résiduel, et un flux 11 comprenant du solvant organique, f) l'hydrodistillation de l'extrait organique concentré 10 en présence d'eau, pour produire une solution aqueuse 12 de DFF.

Figure 1 à publier



FR 3 131 314 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF)

Domaine technique

[0001] L'invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (ou DFF).

Technique antérieure

[0002] Le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et le 2,5-diformylfurane (DFF) sont des composés d'intérêt, issus de la biomasse, qui peuvent être valorisés dans de nombreux domaines notamment en pharmacie, en agrochimie ou en chimie de spécialité. Le DFF est en particulier obtenu à partir du 5-HMF, par oxydation sélective. 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 :

- Le 5-HMF peut être obtenu en milieu aqueux, généralement en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur acide permet de déshydrater le sucre en C6 (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.

- 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. La demande WO 2007/104514 décrit la synthèse du 5-HMF par déshydratation de sucre 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.

[0003] - 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.

[0004] 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 Hydroxymethyl-

furfural. In : Starch - Stärke, vol. 38, n° 3, p. 95–101).

- [0005] 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. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du DMSO (ou tout autre solvant polaire aprotique) le rendent très difficilement séparable du 5-HMF par les méthodes usuelles connues de l'homme du métier.
- [0006] Une méthode connue pour isoler le 5-HMF du DMSO est l'extraction liquide-liquide, suivie d'une cristallisation de l'extrait, telle que décrite dans le brevet FR 2669635. La demanderesse a déjà proposé une amélioration du procédé décrit dans le brevet FR 2669635, qui a fait l'objet du brevet FR 1758605. Cette amélioration est basée sur la modification de l'étape d'extraction, notamment en ajoutant une étape de contre-lavage à l'eau, et en recyclant les eaux de contre-lavage à l'étape optionnelle de filtration. Cette amélioration permet d'augmenter la pureté du 5-HMF sans perte de rendement en produit d'intérêt, et de réaliser l'étape de cristallisation du 5-HMF dans des conditions plus favorables.
- [0007] Néanmoins, malgré les améliorations apportées par le brevet FR 1758605, la cristallisation du 5-HMF reste une opération coûteuse. Un coût de production élevé du 5-HMF limite son utilisation, et le développement d'un procédé permettant de réduire les coûts est nécessaire.
- [0008] Par ailleurs, le DFF peut être obtenu par oxydation du 5-HMF dans le DMSO. Il a des propriétés physico-chimiques relativement proches de celles du 5-HMF, et la problématique énoncée ci-dessus peut-être généralisée du 5-HMF au DFF.
- [0009] La demanderesse a découvert un procédé permettant de récupérer le 2,5-diformylfurane (DFF) non pas sous la forme cristallisée mais en solution aqueuse, ce qui ouvre de nouvelles possibilités pour la valorisation du DFF dans diverses applications, ou pour des transformations ultérieures qui ne pourraient être réalisées ni dans le DMSO, ni dans le solvant d'extraction. Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet de récupérer le DFF en solution aqueuse, tout en limitant le coût d'opérabilité du procédé, les rejets d'eau et donc l'impact environnemental du procédé.

Résumé de l'invention

- [0010] L'invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF).
- [0011] L'invention concerne plus particulièrement un procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape a) d'oxydation sélective du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) en solution dans du diméthoxysulfoxyde (DMSO), en présence d'un oxydant et d'un système catalytique d'oxydation, pour obtenir un effluent d'oxydation comprenant du

DFF en solution dans le DMSO,

- une étape b) de mise en contact de l'effluent d'oxydation issu de l'étape a), avec au moins une fraction d'un contre-extrait aqueux intermédiaire avantageusement issu de l'étape d), de manière à obtenir au moins un mélange aqueux,
- une étape c) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux obtenu à l'issue de l'étape b) en présence d'un solvant d'extraction, de manière à produire un raffinat aqueux et un extrait organique intermédiaire,
- une étape d) de contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire par un solvant aqueux, de manière à produire un contre-extrait aqueux intermédiaire et un raffinat organique qui comprend le DFF et un solvant organique,
- une étape e) de concentration du raffinat organique issu de l'étape d) par élimination d'au moins une partie du solvant organique, produisant un extrait organique concentré, comprenant le DFF de préférence à une teneur supérieure ou égale à 40% poids et du solvant organique résiduel de préférence à une teneur inférieure ou égale à 60% poids, et un flux comprenant du solvant organique,
- une étape f) d'hydrodistillation mise en œuvre par distillation de l'extrait organique concentré issu de l'étape e) en présence d'eau, pour produire une solution aqueuse de DFF et un flux comprenant du solvant organique,
- une étape optionnelle g) de traitement des mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé, permettant de produire un effluent aqueux, qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape d) de contre-lavage, et/ou à l'étape f).

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- [0012] Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.
- [0013] Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.
- [0014] 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 préférée de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.
- [0015] Pour une meilleure compréhension de l'invention, il est fait mention ci-dessous à des références numériques apparaissant dans la figure annexée pour désigner différents éléments du procédé, sans que cela constitue une limitation à l'invention, ni au mode de réalisation particulier illustré dans la [Fig.1] et décrit en détail plus loin.
- [0016] Etape optionnelle de déshydratation de sucres en 5-HMF

- [0017] Avantageusement, la charge 0 comprenant le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) en solution dans du diméthoxysulfoxyde (DMSO) et qui alimente l'étape a) du procédé selon l'invention peut être obtenue à l'issue d'une étape de déshydratation de sucres en 5-HMF, très avantageusement située en amont de l'étape a) selon l'invention, par la mise en contact d'une charge sucre comprenant un ou plusieurs sucres avec du DMSO et un catalyseur acide de déshydratation. Le procédé selon l'invention peut donc optionnellement comprendre une étape de déshydratation de sucres en 5-HMF, située en amont de l'étape a), de manière à produire un effluent contenant au moins du 5-HMF et du DMSO et correspondant avantageusement à la charge 0 du procédé selon l'invention introduite à l'étape a) d'oxydation sélective. Le procédé selon l'invention peut donc optionnellement comprendre une étape de déshydratation de sucres en 5-HMF, située en amont de l'étape a).
- [0018] On entend par catalyseur acide organique de déshydratation tout catalyseur acide de Brønsted choisi parmi les acides de Brønsted organiques ou inorganiques de Brønsted, homogènes ou hétérogènes, susceptibles d'induire la déshydratation de sucres en 5-HMF.
- [0019] De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est un acide de Brønsted ayant un pKa dans le DMSO 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 tel que définis dans l'article de F. G. Bordwell et al. (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).
- [0020] 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, HSbF₅, 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 diphenylphosphate, 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.
- [0021] Par sucre, on désigne un sucre contenant 6 atomes de carbone (hexoses), mais ceci n'exclut pas la présence dans la charge de sucres contenant 5 atomes de carbone (pentoses), sous forme d'oligosaccharide et de monosaccharides. En particulier, par sucre on désigne le glucose ou le fructose, seuls ou en mélange, le saccharose, mais aussi les oligosaccharides tels que la cellobiose, le maltose, la cellulose ou bien encore

l'inuline.

- [0022] La charge sucre mise en œuvre à l'étape de déshydratation peut être du sucre sous la forme solide, ou bien une solution aqueuse de sucre. A titre d'illustration, le saccharose est généralement produit sous la forme d'un solide, alors que le glucose ou le fructose, seuls ou en mélange, sont généralement produits sous la forme d'une solution aqueuse (sirop), par exemple à 70 % poids en sucre.
- [0023] L'étape optionnelle de déshydratation est mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 60°C et 140°C, de préférence entre 70 et 130°C et de manière préférée entre 80 et 120°C. La pression de la section réactionnelle est comprise entre 1 MPa et 0,001 MPa, de préférence entre 0,1 MPa et 0,01 MPa. 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, optionnellement rectifiée, et condensée pour former les condensats qui peuvent être envoyé à l'étape optionnelle g) de traitement des mélanges eau-DMSO.
- [0024] De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est introduit à l'étape de déshydratation dans un ratio molaire du catalyseur par rapport à la charge sucre, noté Acide/Sucre, 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.
- [0025] Avantagement, l'effluent obtenu à l'issue de l'étape optionnelle de déshydratation comprend du 5-HMF et du DMSO. Le DMSO représente généralement entre 30 et 95 % poids de l'effluent issu de l'étape de déshydratation et traité à l'étape a) du procédé selon l'invention, de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.
- [0026] Le 5-HMF représente plus de 1 % poids de l'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation, 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.
- [0027] Par ailleurs, ledit effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation peut contenir de l'eau. 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 avoir été introduite avec le sucre, dans le cas, où pour des raisons pratiques, un sirop de sucre, par exemple à environ 70 % poids dans l'eau, est utilisé. Avantagement, lors de l'étape op-

tionnelle de déshydratation un mélange eau-DMSO peut être récupéré en phase vapeur. Ledit mélange eau-DMSO est avantageusement envoyé à l'étape g) optionnelle. Ainsi, l'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation peut contenir de l'eau, dans une proportion généralement comprise entre 0,1 et 30 % poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,1 et 10 % en poids.

- [0028] L'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation 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, en particulier, moins de 30 % poids de la charge sucre convertie, de préférence moins de 20 % poids.
- [0029] L'étape optionnelle de déshydratation peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, l'étape peut avantageusement être mise en œuvre en discontinu ou en continu. L'ajout de la charge sucre peut être progressive (appelé fed-batch selon la terminologie anglaise) dans le cas d'une mise en œuvre discontinue ou étagé dans différents réacteurs CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor en terminologie anglaise) en série dans une mise en œuvre continue. On peut opérer dans une enceinte réactionnelle fermée ou en réacteur semi-ouvert.
- [0030] Etape a) d'oxydation sélective
- [0031] Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'oxydation sélective du 5-HMF en solution dans du DMSO, compris avantageusement dans une charge 0, en présence d'un oxydant et d'un système catalytique d'oxydation.
- [0032] La charge 0 qui comprend le 5-HMF en solution dans du DMSO et qui alimente l'étape a) du procédé selon l'invention peut être issue directement ou non de l'étape optionnelle de déshydratation des sucres. De préférence, le 5-HMF représente plus de 1 % poids de la charge 0 introduite à l'étape a) du procédé selon l'invention, 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. De préférence, le DMSO représente entre 30 et 95 % poids de la charge 0 introduite à l'étape a), de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids. La charge 0 introduite à l'étape a) peut en outre contenir de l'eau, dans une proportion de préférence comprise entre 0,1 et 30 % poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids. Eventuellement, la charge 0 peut en outre contenir des humines. Les humines représentent, en particulier, moins de 30 % poids de la charge 0, de préférence moins de 20 % poids.
- [0033] De préférence, l'oxydant est de préférence un gaz contenant du dioxygène, préférentiellement de l'air ou du dioxygène pur.
- [0034] De préférence, l'étape a) est opérée à une température comprise entre 0 et 200°C ou 0 et 60°C et à une pression comprise entre 0,1 et 10,0 MPa. Les conditions opératoires

peuvent être ajustées en fonction du système catalytique d'oxydation utilisé.

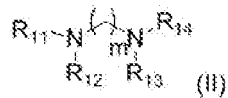
- [0035] Selon l'invention, le degré d'oxydation d'un atome dans un composé correspond à la définition donnée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), entrée 'Oxidation State' (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/O04365>)
- [0036] L'oxydation peut être réalisée en présence de différents systèmes catalytiques d'oxydation: i) soit en présence d'oxydes de métaux de transition au degré d'oxydation +IV, supportés ou non ; ii) soit en présence de métaux nobles au degré d'oxydation 0, supportés ou non ; iii) soit en présence de systèmes catalytiques homogènes comprenant une espèce métallique homogène de cuivre, de fer, de cobalt et/ou de nickel et un radical aminoxyl, optionnellement additionnés d'une espèce azoté additionnelle. Les trois systèmes catalytiques (ou catalyseurs) possibles pour l'étape a) d'oxydation du 5-HMF sont détaillés ci-dessous.
- [0037] Selon un premier mode de réalisation (cas i) des systèmes catalytiques), le système catalytique mis en œuvre à l'étape a) du procédé selon l'invention est un oxyde de métal dans lequel ledit métal est au degré d'oxydation +IV. De préférence, le métal est choisi parmi le Ru, le Mn, le Pd, le Pt, le Ni, le Sn, le Pb, l'Ir, pris seuls ou en combinaison. De manière plus préférée, le métal est choisi parmi le Ru et le Mn. De manière très préférée, l'oxyde de métal est MnO₂ ou RuO₂. L'oxyde de métal peut être dispersée ou non sur un support choisi parmi le charbon actif, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, des aluminosilicates cristallins ou non ou des matériaux zéotypiques.
- [0038] Dans ce premier mode de réalisation, le rapport molaire entre le nombre de moles d'oxyde de métal du catalyseur et le nombre de moles de 5-HMF de la charge qui alimente l'étape d'oxydation sélective est compris entre 0,001 et 0,8, préférentiellement entre 0,01 et 0,2.
- [0039] Dans ce premier mode de réalisation, l'étape a) d'oxydation du 5-HMF est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 0 et 200°C, de préférence entre 80 et 160°C, de manière préférée entre 90 et 130°C, et de préférence à une pression totale comprise entre 0,1 et 10,0 MPa, de préférence comprise entre 0,1 et 5,0 MPa. De manière préférée, la charge 0, comprenant le 5-HMF en solution dans le DMSO est mise en contact avec le catalyseur de ce premier mode de réalisation dans les conditions décrites ci-dessus et pendant un temps de séjour compris entre 30 minutes et 48h, préférentiellement entre 1h et 24h, très préférentiellement entre 4h et 12h.
- [0040] De manière optionnelle, de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel dans des proportions massiques par rapport au mélange réactionnel comprise entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 20%.
- [0041] Selon un deuxième mode de réalisation (cas ii) des systèmes catalytiques), le catalyseur mis en œuvre à l'étape a) du procédé selon l'invention est un métal dans

lequel ledit métal est au degré d'oxydation 0. De préférence, le métal est choisi parmi le Ru, le Pd, le Pt, l'Ir, l'Au, le Rh pris seuls ou en combinaison. De manière plus préférée, le métal est choisi parmi le Pt et l'Au. Le métal peut être dispersé ou non sur un support choisi parmi le charbon actif (« C »), SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, des aluminosilicates cristallins ou non ou des matériaux zéotypiques. De manière très préférée, le catalyseur est du platine sur du charbon actif (Pt/C) ou de l'or sur du charbon actif (Au/C).

- [0042] Dans ce deuxième mode de réalisation, le rapport molaire entre le nombre de moles de métal du catalyseur et le nombre de moles de 5-HMF de la charge 0 qui alimente l'étape a) est compris entre 0,001 et 0,8, préférentiellement entre 0,01 et 0,2.
- [0043] Dans ce deuxième mode de réalisation, le mélange réactionnel comprend de préférence en outre un composé alcalin choisi préférentiellement parmi NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, KHCO₃, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂. Le composé alcalin peut être introduit dans un rapport molaire par rapport au 5-HMF compris entre 0 et 10, préférentiellement entre 0,5 et 5, très préférentiellement entre 1 et 3.
- [0044] Dans ce deuxième mode de réalisation, l'étape a) d'oxydation du 5-HMF est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 0 et 200°C, de préférence entre 50 et 120°C, de manière préférée entre 60 et 90°C, et de préférence à une pression totale comprise entre 0,1 et 10,0 MPa, de préférence comprise entre 0,1 et 5,0 MPa. De manière préférée, la charge 0, comprenant le 5-HMF en solution dans le DMSO est mise en contact avec le catalyseur de ce deuxième mode de réalisation et éventuellement en présence d'un composé basique, dans les conditions décrites ci-dessus, pendant un temps de séjour compris entre 30 minutes et 48h, préférentiellement entre 1h et 24h, très préférentiellement entre 4h et 12h.
- [0045] De manière optionnelle, de l'eau est ajoutée au milieu réactionnel dans des proportions massiques par rapport au mélange réactionnel comprise entre 0 et 50%, préférentiellement entre 0 et 20%.
- [0046] Selon un troisième mode de réalisation (cas iii) des systèmes catalytiques), le système catalytique mis en œuvre à l'étape a) du procédé selon l'invention comprend une espèce métallique homogène de cuivre, de fer, de cobalt et/ou de nickel et un radical aminoxyl. Optionnellement, le système catalytique comprend en outre une espèce azotée additionnelle. Les différents composants du système catalytique de ce troisième mode de réalisation peuvent être introduits séparément ou en mélange. De préférence, le ratio molaire entre l'espèce métallique homogène et le radical aminoxyl est compris entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,2 et 6,0, de manière préférée entre 0,4 et 4,0 et de manière très préférée entre 0,5 et 2,0.
- [0047] De préférence, l'espèce métallique homogène est choisie parmi les halogénures, nitrates, sulfates, triflates (trifluorométhylsulfonate) et acétates des éléments métallique

être choisie parmi les espèces de formule générale (II) ou (III) :

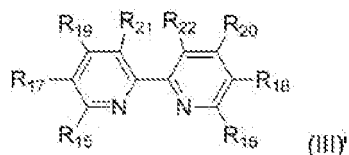
[0054] [Chem.2]



[0055] dans laquelle

- m est un entier compris entre 1 et 4 ;
- R₁₁ à R₁₄ sont choisis indépendamment parmi l'hydrogène (H), un groupement alkyle linéaire ou branché de 1 à 6 atomes de carbone éventuellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique, et un groupement aromatique ou polyaromatique de 6 à 12 atomes de carbone optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique ;

[0056] [Chem.3]



[0057] dans laquelle

- R₁₅ et R₁₇ sont soit indépendamment choisis parmi l'hydrogène (H), un groupement alkyle linéaire ou branché de 1 à 6 atomes de carbone éventuellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique, et un groupement aromatique ou polyaromatique de 6 à 12 atomes de carbone optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique, soit liés pour former un cycle aromatique à 5 ou 6 atomes de carbone optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique ;
- R₁₆ et R₁₈ sont soit indépendamment choisis parmi l'hydrogène (H), un groupement aliphatique -R₉, un groupement aromatique -R₁₀, soit liés pour former un cycle aromatique optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique ;
- R₁₉ et R₂₀ sont indépendamment choisis parmi l'hydrogène (H), un groupement aliphatique, un groupement aromatique ;
- R₂₁ et R₂₂ sont soit indépendamment choisis parmi l'hydrogène (H), un groupement alkyle linéaire ou branché de 1 à 6 atomes de carbone éventuellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide

carboxylique et acide sulfonique, et un groupement aromatique ou polyaromatique de 6 à 12 atomes de carbone optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique, soit liés pour former un cycle aromatique à 5 ou 6 atomes de carbone et ainsi former une espèce tricyclique aromatique (dérivé de l'orthophénantroline) optionnellement substitué par une ou plusieurs fonctions choisies parmi alkyle, alcool, aldéhyde, amine, amide, cétone, acide carboxylique et acide sulfonique.

- [0058] Avantageusement, l'espèce azotée additionnelle est choisie parmi la 2,2'-bipyridine, la 4,4'-ditertbutyl 2,2'-bipyridine, la 2,2' diquinoline, l'orthophénantroline, la 2,9-diméthyl orthophénantroline, et leurs dérivés substitués sur une ou plusieurs positions et contenant une ou plusieurs fonctions choisies parmi les acides carboxyliques (ou carboxylates) et sulfonates. De préférence, le ratio molaire entre l'espèce azotée additionnelle et l'espèce métallique est compris entre 0,5 et 5,0, de préférence entre 0,6 et 4,0 et de manière préférée entre 0,8 et 2,0.
- [0059] Dans ce troisième mode de réalisation, l'étape a) d'oxydation du 5-HMF est avantageusement mise en œuvre à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 10 et 40°C, de manière préférée entre 20 et 30°C, et de préférence à une pression totale comprise entre 0,1 et 10,0 MPa, de préférence comprise entre 0,1 et 5,0 MPa, de manière très préférée comprise entre 0,1 et 0,5 MPa. De manière préférée, la charge 0, comprenant le 5-HMF en solution dans le DMSO est mise en contact avec le catalyseur de ce troisième mode de réalisation et éventuellement avec l'espèce azotée additionnelle, dans les conditions décrites ci-dessus, pendant un temps de séjour compris entre 10 minutes et 24h, préférentiellement entre 20 min et 12 h, très préférentiellement entre 20 min et 5h.
- [0060] L'effluent d'oxydation obtenu à l'issue de l'étape a) comprend du 2,5-diformylfurane (DFF) en solution dans le DMSO. Le 5-HMF initialement compris dans la charge 0 qui alimente l'étape a) est entièrement ou partiellement converti en DFF. L'effluent d'oxydation obtenu à l'issue de l'étape a) peut ainsi éventuellement comprendre du 5-HMF en mélange avec le DFF, en solution dans le DMSO. L'effluent d'oxydation obtenu à l'issue de l'étape a) correspondant avantageusement à l'effluent 1 d'oxydation sélective qui alimente l'étape b) de mélange.
- [0061] Etape b) de mélange
- [0062] Le procédé selon l'invention comprend une étape b) de mise en contact (ou mélange) de l'effluent 1 issu de l'étape a) d'oxydation sélective du 5-HMF avec au moins une fraction d'un contre-extrait aqueux intermédiaire 9, de manière à obtenir au moins un mélange aqueux 3. Avantageusement, le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est issu de l'étape d) du procédé selon l'invention.
- [0063] De préférence, le DFF et éventuellement le 5-HMF non converti représentent plus de

1 % poids de l'effluent 1 d'oxydation sélective introduit à l'étape b) du procédé selon l'invention, 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.

- [0064] De préférence, le DMSO représente entre 30 et 95 % poids de l'effluent 1 d'oxydation sélective introduit à l'étape b), de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.
- [0065] L'effluent 1 d'oxydation sélective introduit à l'étape b) peut en outre contenir de l'eau, dans une proportion de préférence comprise entre 0,1 et 30 % poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids et de manière plus préférée entre 0,1 et 10% poids.
- [0066] Eventuellement, l'effluent 1 d'oxydation sélective peut en outre contenir des humines. Les humines représentent, en particulier, moins de 30 % poids de l'effluent 1 d'oxydation sélective, de préférence moins de 20 % poids.
- [0067] Le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 ou la fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est avantageusement issu de l'étape d). Il comprend de l'eau, du DMSO et éventuellement du DFF (et optionnellement du 5-HMF). Avantageusement, ledit contre-extrait aqueux intermédiaire 9 contient plus de 60 % poids d'eau, de préférence plus de 70 % poids d'eau et de manière préférée plus de 80 % poids d'eau.
- [0068] Avantageusement, le mélange aqueux 3 obtenu à l'issue de l'étape b) contient entre 4 % et 90 % poids d'eau, de préférence entre 5 et 80 % poids d'eau, de préférence entre 10 et 75 % poids d'eau.
- [0069] De préférence, l'étape b) de mélange est réalisée à une température de 0 à 60°C, de préférence de 10 à 30°C et généralement à température ambiante, c'est-à-dire entre 18 et 25°C.
- [0070] L'étape b) peut éventuellement être alimentée en outre par un flux aqueux, par exemple par une fraction du solvant aqueux utilisé à l'étape c) de contre-lavage.
- [0071] En augmentant la teneur en eau lors de l'étape b) de mélange, par exemple par introduction d'au moins une fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9, une partie des humines éventuellement présentes dans l'effluent 1 d'oxydation sélective peuvent précipiter. Le mélange issu du contact de l'effluent 1 d'oxydation sélective avec au moins une fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9 peut donc 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 optionnelle de séparation liquide-solide permet ainsi d'éliminer les « humines » qui ont précipité. Au moins une partie du liquide obtenu est alors avantageusement envoyé vers l'étape c) d'extraction liquide-liquide, ladite partie (ou la totalité) du liquide envoyée avanta-

geusement vers l'étape c) correspondant au mélange aqueux 3. Cette étape optionnelle de séparation liquide-solide est réalisée de préférence à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 10 et 30°C, de préférence entre 15 et 25°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C). L'étape optionnelle de séparation liquide-solide peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple avec un filtre-presse, un filtre à bande, un clarificateur, un décanteur, une centrifugeuse, par exemple une centrifugeuse à assiette. De préférence, l'étape de séparation liquide-solide est une filtration, de préférence réalisée par un filtre-presse.

[0072] Étape c) d'extraction

[0073] Le procédé selon l'invention comprend une étape c) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux 3 obtenu à l'issue de l'étape b) en présence d'un solvant d'extraction 4, de manière à produire un raffinat aqueux 5 et un extrait organique intermédiaire 6.

[0074] L'extraction liquide-liquide réalisée à l'étape c) correspond avantageusement à un lavage du mélange aqueux par un solvant d'extraction organique. De préférence, l'extraction liquide-liquide réalisée à l'étape c) est une extraction à contre-courant du mélange aqueux 3 obtenu à l'étape b) par un solvant d'extraction. Cette technique est bien connue de l'homme du métier. 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.

[0075] L'étape c) d'extraction liquide-liquide est avantageusement réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, de préférence entre 15 et 30°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C).

[0076] La proportion pondérale (poids/poids) de solvant d'extraction par rapport au mélange aqueux 3 est de préférence de 0,2 à 5, de préférence comprise entre 0,5 et 3, de préférence entre 0,7 et 2,5.

[0077] Le solvant d'extraction introduit à l'étape c) est choisi parmi les solvants organiques non miscibles avec l'eau, de manière à former deux phases liquides à l'étape d) de contre-lavage. Cette propriété est fortement dépendante de la proportion relative des débits de charge, d'eau de contre-extraction et de solvant d'extraction mis en œuvre dans le procédé.

[0078] De manière non limitative, le solvant d'extraction est de préférence choisi parmi des solvants organiques chlorés, des éthers, des esters, des cétones 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, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, le thiophène, l'anisole et le toluène. De manière très préférée, le solvant d'extraction est la méthylisobutylcétone.

[0079] Avantageusement, le solvant d'extraction est choisi de manière à :

- Avoir une très forte différence de volatilité avec le DFF et le 5-HMF de manière à faciliter son élimination à l'étape e) et limiter la dégradation du DFF et du 5-HMF éventuellement, c'est-à-dire de manière à présenter à l'étape e) un taux de vaporisation permettant de ne pas dégrader le(s) composé(s) furanique(s) et de minimiser la quantité de solvant résiduel à éliminer à l'étape f) tout en garantissant l'absence de séparation de phase liquide lorsque l'extrait organique concentré est mis en contact avec de l'eau à l'étape f), et,

- Former à l'étape f) un azéotrope hétérogène avec l'eau, de préférence riche en solvant, c'est-à-dire à plus de 50 % poids de solvant, de préférence à plus 60 % poids de solvant et de manière préférée à plus de 70 % poids de solvant. 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.

[0080] Avantageusement, les flux de solvant organique produits aux étapes ultérieures peuvent être recyclés à l'étape c) d'extraction, comme solvant d'extraction. Ces flux de solvant organique peuvent contenir des impuretés éventuellement générées lors de la mise en œuvre du procédé. Avantageusement, les flux de solvant organique produits aux étapes ultérieures peuvent être distillés, par exemple de manière périodique, pour éviter l'accumulation desdites impuretés.

[0081] L'étape c) permet ainsi d'obtenir, d'une part, un flux aqueux appauvri en DFF, appelé raffinat aqueux 5, qui contient une grande partie du DMSO contenu initialement dans la charge, et d'autre part un flux organique enrichi en DFF, appelé extrait organique intermédiaire 6, qui contient une grande partie du DFF, initialement contenu dans l'effluent 1 d'oxydation sélective, et le solvant d'extraction. Cet extrait organique intermédiaire 6 peut également contenir du DMSO. De préférence, ledit extrait organique intermédiaire 6 contient de préférence du DFF, et éventuellement du 5-HMF, et du DMSO dans un rapport pondéral, (DFF+5-HMF)/DMSO, compris entre 50/50 et 98/02, de préférence entre 60/40 et 95/05 et de manière préférée entre 65/35 et 90/10.

[0082] Avantageusement, l'extrait organique intermédiaire 6 est directement envoyé vers

l'étape d) de contre-lavage.

[0083] Etape d) de contre-lavage

[0084] Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de contre-lavage, avantageusement de l'extrait organique intermédiaire 6, par un solvant aqueux 7, de manière à produire un contre-extrait aqueux intermédiaire 9 et un raffinat organique 8 comprenant le DFF (et éventuellement du 5-HMF) et un solvant organique. Le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est avantageusement envoyé en partie ou en totalité à l'étape b) de mélange. Le solvant organique est en particulier composé au moins en partie de solvant d'extraction et peut éventuellement comprendre du DMSO, de préférence en faibles quantités.

[0085] L'introduction d'un solvant aqueux à l'étape d) est réalisée de façon à mettre en œuvre un contre-lavage, selon les connaissances générales de l'homme du métier. 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 DMSO dans le raffinat organique 8 faible et de préférence inférieure ou égale à 20,0 % poids, préférentiellement inférieure ou égale à 15,0 % poids, de manière préférée comprise entre 0,01 et 15,0% poids, de manière très préférée entre 0,01 et 10,0% poids par rapport au poids du DFF ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF dans le cas où tout le 5-HMF n'a pas été converti entièrement à l'étape a) d'oxydation sélective.

[0086] Avantageusement, le solvant aqueux de contre-lavage introduit à l'étape d) comprend plus de 95 % poids d'eau, de préférence plus de 98 % poids d'eau (100% étant le maximum). Le solvant aqueux peut éventuellement comprendre du DMSO. L'efficacité du contre-lavage est d'autant plus élevée que la quantité de DMSO présente dans le solvant aqueux de contre-lavage est faible. De manière préférée, le solvant aqueux peut comprendre du DMSO, de préférence moins de 1,0 % poids de DMSO, de préférence moins de 0,1 % poids de DMSO. Avantageusement, le solvant aqueux de contre-lavage est issu d'une étape optionnelle g) de traitement de mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le raffinat aqueux 5 composé d'eau et de DMSO, produit à l'étape c), est traité, avantageusement dans une étape g) optionnelle qui comprend en particulier une distillation. Le distillat riche en eau ainsi obtenu à l'issue de cette étape g) optionnelle est avantageusement utilisé comme solvant aqueux de contre-lavage à l'étape d), ledit distillat riche en eau pouvant également contenir une quantité résiduelle de DMSO, de préférence inférieure à 1 % poids et de manière préférée inférieure à 0,1% poids de DMSO. La quantité résiduelle de DMSO dans le distillat est d'autant plus faible que la distillation de l'étape g) optionnelle est réalisée de manière efficace, en particulier avec un nombre d'étages de distillation supérieur à 10 et des taux de rebouillage et de reflux

adaptés.

- [0087] L'étape d) de contre-lavage est avantageusement une extraction liquide-liquide d'un flux organique, en particulier de l'extrait organique intermédiaire 6 obtenu à l'étape c) à contre-courant du solvant aqueux 7. Cette technique est bien connue de l'homme du métier. 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.
- [0088] L'étape d) est réalisée de préférence à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, de préférence entre 15 et 30°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C).
- [0089] Le rapport pondéral (poids/poids) en solvant aqueux par rapport à l'extrait organique intermédiaire 6 est de préférence de 0,01 à 5, de préférence entre 0,07 et 3, de préférence entre 0,1 et 1.
- [0090] L'étape d) permet l'obtention d'un flux aqueux avantageusement enrichi en DMSO, appelé contre-extrait aqueux intermédiaire 9, contenant de préférence au moins 60 % poids d'eau, de préférence au moins 80 % poids d'eau, et un raffinat organique 8, avantageusement appauvri en DMSO. Ledit contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est avantageusement envoyé, en partie ou de préférence en totalité, vers l'étape b) de mélange. Le raffinat organique 8 obtenu présente une teneur pondérale en DMSO de préférence inférieure ou égale à 20,0 % poids, de préférence inférieure ou égale à 15,0 %, de préférence inférieure ou égale à 5,0 % poids, de préférence inférieure ou égale à 4,0 % poids, de préférence inférieure ou égale à 3,0 % poids par rapport au poids de DFF ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF dans le cas où tout le 5-HMF n'a pas été converti entièrement à l'étape a) d'oxydation sélective.
- [0091] Selon l'invention, le raffinat organique 8 produit à l'étape d) est envoyé à l'étape e) de concentration.
- [0092] Etape e) de concentration
- [0093] Le procédé selon l'invention comprend une étape e) de concentration du raffinat organique 8 issu de l'étape d), par élimination d'une partie du solvant organique, produisant un extrait organique concentré 10, comprenant du DFF (et éventuellement du 5-HMF) et du solvant organique résiduel, et un flux 11 comprenant, de préférence constitué, du solvant organique, ledit solvant organique étant avantageusement composé en tout ou partie du solvant d'extraction et éventuellement de DMSO.
- [0094] De préférence, le flux 11 comprenant du solvant organique est recyclé, en tout ou partie, vers l'étape c) d'extraction.
- [0095] De manière préférée, dans l'étape e), l'élimination d'une partie du solvant organique 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.

- [0096] Selon ce mode préféré, la vaporisation du solvant organique est avantageusement réalisée à pression atmosphérique ou sous vide, de préférence à une pression entre 0,1 et 0,01 MPa, préférentiellement sous vide à une pression entre 0,09 et 0,01 MPa, de manière à limiter la température du liquide et donc la dégradation du DFF et du 5-HMF éventuellement présent. De manière préférée, la température du liquide est maintenue inférieure à 130°C, de manière préférée maintenue inférieure 100°C, de manière préférée maintenue inférieure à 70°C. Le niveau de vide à appliquer pour atteindre ces températures étant bien entendu dépendant du solvant organique et plus particulièrement du solvant d'extraction mis en œuvre et du taux de vaporisation du solvant organique.
- [0097] Dans un mode préféré, la vaporisation du solvant est réalisée par évaporation multi-effets ou bien avec recompression mécanique des vapeurs, ou toutes autres méthodes connues de l'homme du métier, de manière à réduire les coûts opératoires associés à l'évaporation du solvant tout en limitant les risques de dégradation du produit d'intérêt, i.e. du DFF et du 5-HMF éventuellement présent. Par exemple, dans le cas d'un évaporateur triple effet, la température du liquide est maintenue inférieure à 130°C dans le premier effet, inférieure à 100°C dans le deuxième effet, et inférieure à 70°C dans le troisième effet. Ainsi, la température de la phase liquide est réduite au fur et à mesure que l'on concentre le DFF dans le solvant organique, limitant tout risque de dégradation.
- [0098] L'étape e) est mise en œuvre avec un taux massique de vaporisation (ou taux d'évaporation), correspondant à la masse de solvant organique vaporisé par rapport à la masse du raffinat organique 8 issu de l'étape d) (plus particulièrement la quantité massique du flux 11 par rapport à la quantité massique du raffinat organique 8), 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 DFF et 5-HMF éventuellement présent, mais aussi afin de minimiser la quantité de solvant résiduel à éliminer à l'étape f) 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'extrait organique concentré 10 est mis en contact avec de l'eau à l'étape f).
- [0099] Selon l'invention et en particulier grâce à la combinaison de l'ensemble des conditions opératoires de l'étape e) et des étapes précédentes en particulier des étapes b), c) et d), l'extrait organique concentré 10 obtenu à l'issue de l'étape e) présente très avantageusement un taux de DFF ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF

dans le cas où tout le 5-HMF n'a pas été converti entièrement à l'étape a), d'au moins 40 % poids par rapport au poids d'extrait organique concentré, de préférence d'au moins 50% poids, de préférence d'au moins 60% poids, et de préférence d'au plus 95 % poids, de préférence d'au plus 90 % poids et de manière préférée d'au plus 85 % poids, par rapport au poids d'extrait organique concentré 10. En d'autres termes, l'extrait organique concentré 10 présente de préférence un taux de solvant organique résiduel d'au moins 5 % poids par rapport au poids d'extrait organique concentré, de préférence d'au moins 10 % poids, et de préférence d'au plus 60% poids, de préférence d'au plus 50% poids, de préférence d'au plus 40 % poids, par rapport au poids d'extrait organique concentré 10.

- [0100] Avantageusement, le solvant organique vaporisé lors de l'étape e) forme un flux 11 comprenant, de préférence consistant en, du solvant organique et est de préférence recyclé vers l'étape c) d'extraction.
- [0101] Avantageusement, l'extrait organique concentré 10 est envoyé à l'étape f) d'hydrodistillation.
- [0102] Etape f) d'hydrodistillation
- [0103] Le procédé selon l'invention comprend une étape f) d'hydrodistillation mise en œuvre par distillation de l'extrait organique concentré 10 issu de l'étape e) en présence d'eau, de manière à produire une solution aqueuse 12 de DFF et un flux 13 comprenant, de préférence consistant en, du solvant organique.
- [0104] L'étape f) d'hydrodistillation permet avantageusement d'éliminer, au moins en partie, le solvant organique résiduel non éliminé lors de l'étape e). Le solvant organique résiduel éliminé lors de l'étape f), c'est-à-dire le flux 13, peut avantageusement être recyclé à l'étape c) d'extraction seul ou en mélange avec le flux 11 comprenant du solvant organique issu de l'étape e).
- [0105] Avantageusement, un flux aqueux 14 alimente l'étape f) d'hydrodistillation. Le flux aqueux 14 introduit à l'étape f) contient de préférence plus de 95% poids d'eau, de préférence plus de 98% poids d'eau.
- [0106] Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, le flux aqueux 14 est de l'eau pure, éventuellement externe au procédé, ce qui permet de minimiser encore la teneur en DMSO résiduelle dans la solution aqueuse de DFF produite à l'étape f).
- [0107] Dans un autre mode de réalisation particulier de l'invention, de l'eau isolée au sein du procédé est utilisée pour alimenter l'étape f), permettant de limiter les coûts d'opération du procédé et son impact environnemental. Typiquement, si le procédé intègre la préparation de la charge 0 de 5-HMF en solution dans le DMSO et que la charge sucre de l'étape de déshydratation est un sirop de sucre à 70% poids dans l'eau, environ 1 tonne d'eau est récupérée à l'issue de l'étape de déshydratation (l'eau de la charge et l'eau produite lors de la réaction de déshydratation) par tonne de 5-HMF

produite. Cette eau nécessite d'être traitée avant d'être rejetée dans l'environnement. Le procédé selon l'invention peut alors utiliser avantageusement ladite eau issue de l'étape de déshydratation pour produire à l'issue de l'étape f) une solution aqueuse de DFF (comprenant éventuellement du 5-HMF non converti à l'étape a)) concentrée de préférence à 30 % poids ou plus, préférentiellement à 40 % poids ou plus en DFF (ou en l'ensemble DFF et 5-HMF non converti) et ainsi réduire les coûts de retraitement du procédé et son impact environnemental.

- [0108] Avantageusement, le flux aqueux 14 introduit à l'étape f) peut correspondre à au moins une fraction, éventuellement la totalité, du distillat produit à l'étape g) optionnelle. Ledit distillat peut éventuellement contenir une quantité résiduelle de DMSO.
- [0109] Avantageusement, lors de l'étape f), le solvant d'extraction mis en œuvre dans le procédé forme un azéotrope hétérogène avec l'eau, ledit azéotrope étant de préférence riche en solvant d'extraction, de préférence comprenant 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 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.
- [0110] Ainsi, après mise en contact de l'extrait organique concentré 10 avec le flux aqueux, le solvant organique résiduel contenu dans l'extrait organique concentré 10 pourra être éliminé aisément sans dégradation du DFF et du 5-HMF éventuellement présent.
- [0111] L'étape f) d'hydrodistillation peut être réalisée à pression atmosphérique ou sous vide et en particulier à une pression comprise entre 0,1 MPa et 0,001MPa, et de préférence sous vide à une pression entre 0,08 et 0,005 MPa. Avantageusement, l'étape d'hydrodistillation est mise en œuvre sous vide, en particulier à une pression comprise entre 0,1 MPa et 0,001MPa, de préférence entre 0,08 et 0,005 MPa, de manière à faciliter l'élimination du solvant organique résiduel sans dégradation du DFF et du 5-HMF éventuellement présent.
- [0112] Avantageusement, l'étape f) d'hydrodistillation est mise en œuvre dans une colonne de distillation, de préférence à une température de fond de colonne inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 120°C, de préférence inférieure à 110°C et de manière préférée inférieure à 100°C, de manière à faciliter l'élimination du solvant organique résiduel sans dégradation du DFF et du 5-HMF éventuellement présent.
- [0113] Dans un mode de réalisation particulier, l'extrait organique concentré 10 et le flux

aqueux 14 sont mélangés avant introduction dans une colonne de distillation et le mélange est introduit en un point intermédiaire de la colonne de distillation.

- [0114] Dans un autre mode de réalisation particulier, l'extrait organique concentré 10 est introduit dans la partie supérieure de la colonne de distillation, de préférence dans la moitié supérieure de la colonne de distillation, alors que le solvant aqueux est introduit dans la partie inférieure de colonne de distillation, de préférence dans la moitié inférieure de la colonne de distillation. Le mélange de l'extrait organique concentré et du flux aqueux est alors réalisé au sein de la colonne de distillation.
- [0115] Étant donné la formation d'un azéotrope hétérogène entre l'eau et le solvant d'extraction, la condensation des vapeurs de tête de la colonne à distiller 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 organique qui peut être avantageusement recyclée à l'étape c) d'extraction.
- [0116] Selon l'invention, la solution aqueuse 12 de DFF obtenue à l'issue de l'étape f) présente une quantité de DFF (ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF non converti) d'au moins 30 % poids, de préférence d'au moins 40 % poids, et de préférence inférieure à 90 % poids, de préférence inférieure à 85 % poids et de manière préférée inférieure à 80 % poids, les pourcentages étant donnés par poids de DFF (ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF non converti) par rapport au poids de solution aqueuse 12 de DFF obtenue à l'issue de l'étape f).
- [0117] Le procédé selon l'invention permet ainsi de produire une solution aqueuse de DFF présentant très avantageusement une teneur pondérale en DMSO inférieure ou égale 10 % poids par rapport au poids de DFF (ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF non converti), de préférence inférieure ou égale à 5% poids par rapport au poids de DFF (ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF non converti) et de manière préférée inférieure ou égale à 3% poids par rapport au poids de DFF (ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF non converti).
- [0118] Etape g) optionnelle de traitement des mélanges eau-DMSO
- [0119] Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape optionnelle g) de traitement de mélanges eau-DMSO générés par les étapes du procédé selon l'invention, pour produire un effluent aqueux (appelé encore distillat), qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape d) de contre-lavage et/ou à l'étape f) d'hydrodistillation. Cette étape peut également produire un flux riche en DMSO et un flux impurifiés.
- [0120] La quantité résiduelle de DMSO dans l'effluent aqueux produit à l'issue de l'étape g) optionnelle est d'autant plus faible que la distillation est réalisée de manière efficace selon les connaissances de l'homme du métier.
- [0121] Les mélanges eau-DMSO générés par le procédé désignent en particulier le raffinat aqueux 5 produit à l'étape c) et éventuellement le mélange eau-DMSO issu de l'étape

optionnelle de déshydratation des sucres en 5-HMF lorsque le procédé intègre une telle étape.

[0122] L'étape g) optionnelle de traitement des mélanges eau-DMSO met de préférence en œuvre une section d'évaporation d'un mélange eau-DMSO, pour éliminer d'éventuelles impuretés en particulier les impuretés lourdes telles que les humines, suivie d'une section de distillation.

[0123] La section d'évaporation est opérée à une température de préférence comprise entre 80 et 120°C, préférentiellement entre 100 et 110°C, et de préférence à une pression entre 0,002 et 0,020MPa, préférentiellement entre 0,005 et 0,010MPa. De préférence, la section d'évaporation met en œuvre par un évaporateur type film raclé (Thin film Evaporator TFE).

[0124] La section de distillation met quant à elle avantageusement en œuvre une colonne à distiller ou bien plusieurs équipements séparés. De préférence, la section de distillation de l'étape g) optionnelle est avantageusement mise en œuvre dans une colonne de distillation, à une température en tête de colonne de préférence comprise entre 25 et 60°C, préférentiellement entre 45 et 55°C, par exemple d'environ 50°C, de préférence à une température en fond de colonne comprise entre 80 et 120°C, préférentiellement entre 105 et 115°C, par exemple d'environ 110°C, de préférence à une pression comprise entre 0,001 et 0,05 MPa, préférentiellement entre 0,005 et 0,02 MPa et de manière préférée entre 0,008 et 0,012 MPa, et de préférence avec un taux de reflux entre compris 0,01 et 0,50 et de manière préférée entre 0,05 et 0,10.

[0125] Ainsi, le raffinat aqueux 5 produit à l'étape c) et comprenant de l'eau et du DMSO et éventuellement le mélange eau-DMSO récupéré à l'étape optionnelle de déshydratation sont évaporés puis la phase gazeuse est récupérée et distillée, de préférence sous vide, de manière à produire un résidu riche en DMSO d'une part et un distillat riche en eau (correspondant à l'effluent aqueux) d'autre part. Par riche, on étend ici plus de 95 % poids, de préférence plus de 98 % poids. Une partie ou la totalité du distillat riche en eau, ou effluent aqueux, peut avantageusement être recyclé à l'étape d) à titre de solvant aqueux pour réaliser l'étape de contre-lavage et/ou à l'étape f) d'hydrodistillation comme flux aqueux. Le distillat riche en eau peut également être, en totalité ou en partie, recyclé à titre d'eau introduite à l'étape b).

[0126] Le résidu riche en DMSO peut être avantageusement introduit à l'étape optionnelle de déshydratation, directement ou après distillation permettant d'évacuer les produits lourds qui pourraient s'accumuler.

[0127] Les exemples et la figure annexés et décrits ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

[0128] LISTE DES FIGURES

[0129] [Fig.1]

[0130] La [Fig.1] illustre un mode de réalisation particulier du procédé selon l'invention. La charge 0 contenant du 5-HMF en solution dans du DMSO et des humines est envoyée à l'étape a) d'oxydation, pour convertir le 5-HMF en DFF. L'effluent 1 d'oxydation sélective obtenu est ensuite envoyé vers l'étape b) de mélange et est mis en contact avec le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 issu de l'étape d) puis les humines 2 qui ont précipité sont éliminées du mélange par filtration liquide-solide. Le mélange aqueux 3 obtenu à l'issue de l'étape b) est envoyé à l'étape c) d'extraction et mis en présence d'un solvant d'extraction 4 recyclé de l'étape e) et f), afin d'extraire le DFF du mélange aqueux par le solvant d'extraction et d'obtenir un raffinat aqueux 5 et un extrait organique intermédiaire 6. L'extrait organique intermédiaire 6 est mis en présence d'un solvant aqueux 7 à l'étape d) de contre-lavage. Le raffinat organique 8 obtenu est concentré à l'étape e) par élimination du flux 11 recyclé à l'étape c). L'extrait organique concentré 10 obtenu à l'issue de l'étape e) est traité dans une étape f) d'hydrodistillation afin d'éliminer le solvant organique résiduel 13, recyclé à l'étape c), et d'obtenir une solution aqueuse 12 de DFF.

EXEMPLES

[0131] Exemple 1 : procédé selon l'invention

[0132] Afin de montrer certains des avantages du procédé selon l'invention, nous présentons ici les résultats d'opération du procédé opéré selon le mode de réalisation de la [Fig.1].

[0133] Un catalyseur acide, l'acide methanesulfonique, est mélangé avec le DMSO, tel que le ratio molaire avec la charge sucre (catalyseur/charge sucre) est 1 % mol., et ils sont portés à une température de 120°C. Le fructose est introduit sous la forme d'une solution aqueuse, à 70 % poids en sucre (sirop), dans un rapport massique DMSO/fructose de 2,3. La pression est maintenue à 0,035 MPa. Dans ces conditions de pression et de température, le milieu réactionnel est au-dessus du point de bulle du mélange, donc la phase vapeur peut être soutirée du réacteur, et condensée pour former les condensats. L'étape de déshydratation des sucres est mise en œuvre en discontinu avec un ajout de charge progressif pendant 2 h. Le milieu réactionnel est maintenu à la température et pression indiqués ci-dessus pendant 2 h supplémentaires après la fin de l'ajout.

[0134] L'effluent liquide issu de l'étape de déshydratation contient 74 % poids de DMSO, 21 % poids de 5-HMF, 3 % poids d'eau, soit un rendement molaire du 5-HMF par rapport au fructose engagé de 81 %. Des composés polymériques (nommés humines) solubles dans le milieu réactionnel ont été formées à hauteur de 5 % poids. Lors de cette étape de déshydratation, un mélange eau-DMSO est récupéré en phase vapeur. Ledit mélange eau-DMSO présente une composition de 32 % poids du DMSO et 68 % d'eau. Ce mélange eau-DMSO est distillé sous vide pour produire de l'eau ne

contenant que des traces de DMSO.

- [0135] Dans un réacteur en verre permettant un balayage de gaz, 50 g de l'effluent obtenu à l'étape de déshydratation sont introduits. Du TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl), de l'iodure de cuivre CuI et de la 2,2'-bipyridine dans des proportions molaire par rapport au 5-HMF respectivement de 7,5, 15,0 et 7,5 sont ensuite ajoutés. Le mélange est balayé par de l'air à un débit de 20 NL/h sous pression atmosphérique. Après 4h de réaction, la conversion du 5-HMF en DFF est totale et le rendement en DFF est de 92% molaire. L'effluent 1 obtenu a pour composition : 74 % poids de DMSO, 19 % poids de DFF et 3 % poids d'eau.
- [0136] L'effluent 1 liquide issu de l'étape a) d'oxydation sélective est engagé dans une étape b) de mise en contact avec de l'eau, à température ambiante, de manière à obtenir un mélange qui contient un ratio massique Eau/DMSO égal à 0,55.
- [0137] Le mélange de l'étape b) est soumis à une étape de séparation liquide-solide, sur filtre Büchner équipé avec un filtre de toile de polypropylène avec une taille de pores de 10 µm. Cette étape de séparation liquide-solide est réalisée à température ambiante. Lors de l'étape de séparation liquide-solide, sont récupérés 7,5 g d'un résidu solide « humines »/kg de mélange filtré, ainsi qu'une phase liquide homogène correspondant au mélange aqueux 3. Le mélange aqueux 3 est composé de 53 % poids de DMSO, 14 % poids de DFF et 31 % poids d'eau et comprend des impuretés (environ 2% poids d'humines).
- [0138] Le mélange aqueux 3 issu de l'étape b) est soumis à une étape c) d'extraction liquide-liquide à contre-courant dans une colonne agitée (Type Kühni ou ECR) en verre comprenant 8 tronçons de 225 mm de haut et de diamètre interne de 32 mm, ainsi qu'un décanteur inférieur et un décanteur supérieur. La hauteur utile est d'environ 1,8 m et la hauteur totale de la colonne est de 2,60 m. Le volume total est d'environ 3 litres. Le solvant organique d'extraction est le méthylisobutylcétone (ou MIBK pour methylisobutylketone en terme anglosaxon). Ledit mélange aqueux 3 est introduit en partie supérieure du dispositif et dispersé dans la phase organique ascendante. Les débits en entrée de colonne sont fixés à 2,2 kg/h pour la phase DMSO/eau et à 2,6 kg/h pour le solvant organique d'extraction. La proportion (poids/poids) de solvant MIBK est de 1,2 par rapport au mélange aqueux 3 issu de l'étape a). Dans cette étape c), la température est de 20°C et la vitesse d'agitation de 300 rpm.
- [0139] On récupère à l'issue de l'étape c), un raffinat aqueux 5 appauvri en DFF contenant environ 36,7 % poids d'eau, 60,1 % poids de DMSO, 0,5 % poids DFF, 1,8 % poids de MIBK, et des impuretés humines, et un extrait organique intermédiaire 6 enrichi en composés furaniques contenant 1,8 % poids de DMSO, 1 % d'eau, 10,1 % poids de DFF (soit un rapport pondéral DFF/DMSO d'environ 85/15), 87 % poids de MIBK. Le rendement d'extraction est de 97 % pour le DFF et de 4,6 % pour le DMSO.

- [0140] L'extrait organique intermédiaire 6 issu de l'étape c) d'extraction liquide-liquide est soumis à une étape d) de contre-lavage dans un même dispositif d'extraction (colonne agitée Type Kühni ou ECR). Ledit extrait organique est dispersé dans la phase d'eau pure, à 21,5 °C. Les débits en entrée de colonne sont fixés à 5 kg/h pour l'extrait organique et à 4 kg/h pour la phase aqueuse. La proportion (poids/poids) d'eau introduite comme solvant aqueux de contre-lavage par rapport à l'extrait organique intermédiaire est de 0,8.
- [0141] On récupère à l'issue de l'étape de contre-lavage d), un contre-extrait aqueux intermédiaire 9 enrichi en DMSO contenant 91 % poids d'eau, 1,8 % poids de DMSO, 5,8 % poids DFF et 1,1 % poids de MIBK, et un raffinat organique 8, contenant 4,8 % poids de DFF, 0,09 % poids DMSO (soit 1,8% poids de DMSO par rapport au poids de DFF) et 93,3 % poids de MIBK, soit un rendement de contre-lavage de 55 % poids pour le DFF et de 95 % poids pour le DMSO.
- [0142] Le raffinat organique 8 produit à l'étape d) est envoyé à l'étape e) de concentration. La vaporisation du solvant est réalisée sous vide. La température du liquide est fixée à 60 °C, et le niveau de vide à 0,02 MPa.
- [0143] L'étape e) est mise en œuvre avec un taux massique de vaporisation de 95 %, correspondant à la masse de solvant organique vaporisé par rapport à la masse de raffinat organique issu de l'étape d) engagé. L'extrait organique concentré obtenu à l'issue de l'étape e) présente un taux massique de DFF de 84 % poids, 2 % poids en DMSO et 9 % poids en MIBK. La teneur en DFF de l'extrait organique concentré (84% poids) est conforme à ce qui est attendu (au moins 40% poids et au plus 95% poids), comme sa teneur en solvant résiduel de 11% poids (somme de 9% de MIBK + 2% de DMSO) qui est conforme à la valeur attendue (au moins 5% poids et au plus 60% poids). L'extrait organique concentré obtenu à l'issue de l'étape e) comprend également des impuretés humines (5% poids). Le distillat récupéré contient essentiellement du MIBK et de l'eau, éliminé dans la forme d'un azéotrope avec le MIBK, qui sépare en deux phases non-miscibles lors de la condensation.
- [0144] L'extrait organique concentré issu de l'étape e) est mise en contact avec de l'eau pure, avec une proportion massique eau/extrait concentré de 0,95, puis envoyé dans une étape f) d'hydrodistillation mise en œuvre par distillation. L'étape f) d'hydrodistillation est mise en œuvre à une température de fond de colonne de 35 °C, et sous un vide de 0,01 MPa, de manière à faciliter l'élimination du solvant organique MIBK résiduel, sous la forme d'un azéotrope eau/MIBK sans dégradation du DFF. La solution aqueuse de DFF obtenue à l'issue de l'étape e) présente une composition de 45 % poids de DFF, 53,3 % poids d'eau, 1 % poids de DMSO (soit 2,2% poids de DMSO par rapport au poids de DFF) et 0,7 % poids MIBK.

Revendications

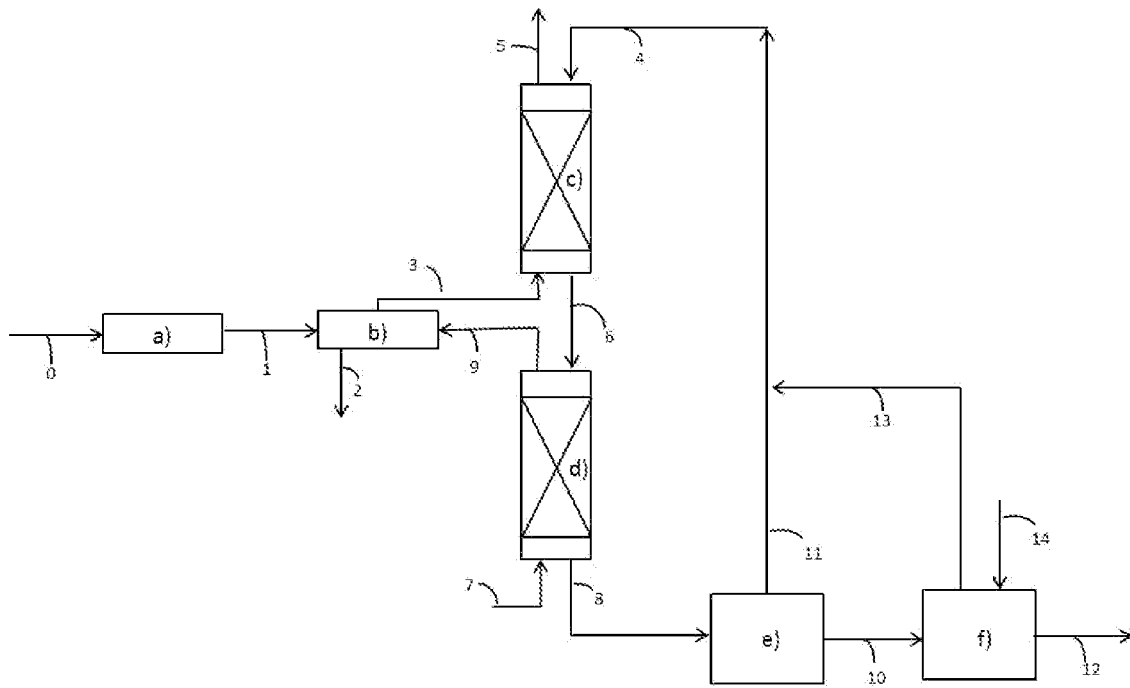
- [Revendication 1] Procédé de production d'une solution aqueuse de 2,5-diformylfurane (DFF), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- une étape a) d'oxydation sélective du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) en solution dans du diméthoxysulfoxyde (DMSO), en présence d'un oxydant et d'un système catalytique d'oxydation, pour obtenir un effluent (1) comprenant du DFF en solution dans le DMSO,
 - une étape b) de mise en contact de l'effluent 1 issu de l'étape a), avec au moins une fraction d'un contre-extrait aqueux intermédiaire (9) avantageusement issu de l'étape d), de manière à obtenir au moins un mélange aqueux (3),
 - une étape c) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux (3) obtenu à l'issue de l'étape b) en présence d'un solvant d'extraction (4), de manière à produire un raffinat aqueux (5) et un extrait organique intermédiaire (6),
 - une étape d) de contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire (6) par un solvant aqueux, de manière à produire un contre-extrait aqueux intermédiaire (9) et un raffinat organique (8) qui comprend le DFF et un solvant organique,
 - une étape e) de concentration du raffinat organique (8) issu de l'étape d) par élimination d'au moins une partie du solvant organique, produisant un extrait organique concentré (10), comprenant le DFF de préférence à une teneur supérieure ou égale à 40% poids et du solvant organique résiduel de préférence à une teneur inférieure ou égale à 60% poids, et un flux (11) comprenant du solvant organique,
 - une étape f) d'hydrodistillation mise en œuvre par distillation de l'extrait organique concentré (10) issu de l'étape e) en présence d'eau, pour produire une solution aqueuse (12) de DFF et un flux (13) comprenant du solvant organique.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'oxydant de l'étape a) est un gaz contenant du dioxygène, préférentiellement de l'air ou du dioxygène pur.
- [Revendication 3] Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, dans lequel l'étape a) d'oxydation sélective est opérée à une température entre 0 et 200°C ou 0 et 60°C et à une pression entre 0,1 et 10,0 MPa.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le système catalytique d'oxydation de l'étape a) est choisi parmi : i) les

oxydes de métaux de transition au degré d'oxydation +IV, supportés ou non ; ii) les métaux nobles au degré d'oxydation 0, supportés ou non ; iii) les systèmes catalytiques homogènes comprenant une espèce métallique homogène de cuivre, de fer, de cobalt et/ou de nickel et un radical aminoxyl, optionnellement additionnés d'une espèce azoté additionnelle.

- [Revendication 5] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la vaporisation du solvant organique dans l'étape e) est réalisée à pression atmosphérique ou sous vide, de préférence à une pression entre 0,1 et 0,01 MPa, préférentiellement sous vide à une pression entre 0,09 et 0,01 MPa,
- [Revendication 6] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la température du liquide dans l'étape e) de concentration est maintenue inférieure à 130°C, de manière préférée maintenue inférieure 100°C, de manière préférée maintenue inférieure à 70°C.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'extrait organique concentré (10) obtenu à l'issue de l'étape e) présente un taux de DFF, ou éventuellement de l'ensemble DFF et 5-HMF, d'au moins 40 % poids, de préférence d'au moins 50% poids, de préférence d'au moins 60% poids, par rapport au poids d'extrait organique concentré, et de préférence d'au plus 95 % poids, de préférence d'au plus 90 % poids et de manière préférée d'au plus 85 % poids par rapport au poids d'extrait organique concentré, et un taux de solvant organique résiduel d'au moins 5 % poids, de préférence d'au moins 10 % poids, par rapport au poids d'extrait organique concentré, et de préférence d'au plus 60% poids, de préférence d'au plus 50% poids, de préférence d'au plus 40 % poids, par rapport au poids d'extrait organique concentré.
- [Revendication 8] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel un flux aqueux (14) alimente l'étape f) d'hydrodistillation.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape f) d'hydrodistillation est réalisée à pression atmosphérique ou sous vide et en particulier à une pression comprise entre 0,1 MPa et 0,001MPa, de préférence sous vide à une pression entre 0,08 et 0,005 MPa.
- [Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'étape f) est mise en œuvre dans une colonne de distillation, de préférence à une température de fond de colonne inférieure à 140°C, de préférence inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 120°C, de préférence inférieure à 110°C et de manière préférée inférieure à 100°C.

- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi le dichlorométhane, le diéthyléther, le diisopropyléther, la méthyléthylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, le thiophène, l'anisole et le toluène, de manière très préférée la méthylisobutylcétone.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans l'étape d) de contre-lavage le rapport pondéral en solvant aqueux (7) par rapport à l'extrait organique intermédiaire 6 de contre-lavage est de 0,01 à 5, de préférence entre 0,07 et 3, de préférence entre 0,1 et 1.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape de déshydratation des sucres en 5-HMF, située en amont de l'étape a), de préférence par mise en contact d'une charge sucre comprenant un ou plusieurs sucres avec du DMSO et un catalyseur acide de déshydratation, de préférence à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 60 et 140°C, de préférence entre 70 et 130°C et de manière préférée entre 80 et 120°C, et de préférence à une pression comprise entre 1 et 0,001 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,01 MPa.
- [Revendication 14] Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape g) de traitement des mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé, permettant de produire un effluent aqueux, qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape d) de contre-lavage, et/ou à l'étape f) d'hydrodistillation.

[Fig. 1]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 902236
FR 2114338

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		
A, D	WO 2019/052937 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 21 mars 2019 (2019-03-21) * pages 1-5; revendications 1, 2, 6, 8; exemples * -----	1-14	C07D307/46 B01D11/04 B01D3/36
A	FR 2 669 636 A1 (FURCHIM [FR]) 29 mai 1992 (1992-05-29) * pages 1-4; revendications 1, 2, 12, 16; exemples * -----	1-14	
A	WO 2021/219457 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 4 novembre 2021 (2021-11-04) * pages 1-2; revendications 1, 6, 9, 10; exemples; tableau 2 * -----	1-14	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juillet 2022		Ladenburger, Claude	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p> <p>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</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2114338 FA 902236**

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 **20-07-2022**
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 2019052937 A1	21-03-2019	CN 111526931 A	11-08-2020
		EP 3684487 A1	29-07-2020
		FR 3071172 A1	22-03-2019
		PL 3684487 T3	31-01-2022
		US 2020262803 A1	20-08-2020
		WO 2019052937 A1	21-03-2019

FR 2669636 A1	29-05-1992	AUCUN	

WO 2021219457 A1	04-11-2021	FR 3109778 A1	05-11-2021
		WO 2021219457 A1	04-11-2021
