

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 mai 2011 (12.05.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/055051 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C07C 45/29 (2006.01) C07C 47/12 (2006.01)
C07C 45/30 (2006.01) C07C 47/22 (2006.01)
C07C 45/52 (2006.01) C07C 29/10 (2006.01)
C07C 45/60 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2010/052215

(22) Date de dépôt international :

19 octobre 2010 (19.10.2010)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0957795 4 novembre 2009 (04.11.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
COUTURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue Lieutenant-
Colonel Prévost, F-69006 Lyon (FR). DUBOIS, Jean-
Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery (FR).

(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Arkema France,
DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705
Colombes Cedex (FR).

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

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))

(54) Title : BIO-BASED GLUTARALDEHYDE, AND MANUFACTURE METHODS THEREOF

(54) Titre : GLUTARALDEHYDE BIORESSOURCE ET SES PROCEDES DE FABRICATION

(57) Abstract : The present invention relates to a bio-based glutaraldehyde compound and to the different non-fossil, natural raw material manufacture methods thereof. To prepare said compound, glycerol created by the methanolysis of vegetable oil or animal fat is used, leading after dehydration to acrolein that is caused to react with a vinyl/alkyl/ether as per a Diels-Alder cyclization reaction, followed by hydrolysis so as to obtain the bio-based glutaraldehyde of the invention. Sugars containing five carbon atoms, that is, pentoses created from for example hemicellulose, may also be used, leading after dehydration to furfural, which leads, after complete hydrogenation followed by selective oxidation, to the bio-based glutaraldehyde of the invention.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à un composé glutaraldéhyde bio- ressource, ainsi qu' à ses différents procédés de fabrication à partir de matières premières d'origine naturelle non fossile. Pour le préparer, on utilise notamment du glycérol issu de la méthanolyse d'huiles végétales ou de graisses animales, conduisant après déshydratation, à de l'acroléine que l'on fait réagir avec un vinyl-alkyl- éther selon une réaction de cyclisation de type Diels-Alder, suivie d'une hydrolyse pour obtenir le glutaraldéhyde bio-ressourcé de l'invention. On peut aussi utiliser des sucres contenant 5 atomes de carbone, des pentoses issus par exemple de l'hémicellulose, conduisant, après déshydratation, à du furfural lequel, après hydrogénation complète suivie d'une oxydation sélective conduit au glutaraldéhyde bio-ressourcé de l'invention.

WO 2011/055051 A2

GLUTARALDEHYDE BIORESSOURCE ET SES PROCEDES DE FABRICATION

La présente invention a pour objet un composé pentane-1,5-dial,
5 usuellement dénommé glutaraldéhyde, bio-ressourcé ainsi que ses différents procédés de fabrication.

Le glutaraldéhyde est un composé chimique synthétique de formule $\text{CHO}-(\text{CH}_2)_3\text{-CHO}$ connu depuis fort longtemps.

10 La préparation classique de ce composé est réalisée à partir d'acétylène, d'éthanol et d'acroléine dans un procédé en trois étapes consistant dans une première étape à faire réagir l'acétylène et l'éthanol pour obtenir le vinyl-éthyl-éther, puis à faire réagir ce dernier sur l'acroléine selon un mécanisme de cyclisation type Diels-Alder pour
15 obtenir un composé " pyranique ", le 2-éthoxy-3,4-dihydropyrane, qui est enfin soumis à une hydrolyse conduisant au glutaraldéhyde. Le même procédé peut être mis en œuvre en utilisant le méthanol à la place de l'éthanol. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets chinois 1358704 et 1526691, et la demande WO 99/23088.

20 Le glutaraldéhyde est utilisé dans de nombreuses applications telles que le tannage du cuir, l'imperméabilisation des papiers et textiles et la stérilisation des surfaces et matériels médicaux en milieu hospitalier, la conservation des tissus, l'embaumement, la préparation d'enzymes supportées, la réticulation de protéines et de composés
25 polyhydroxy.

Le procédé décrit ci-dessus, en particulier celui décrit dans le document WO 99/23088, qui est le principal procédé de production de glutaraldéhyde est basé sur l'utilisation de matières premières
30 hydrocarbonées fossiles : l'acétylène et l'acroléine dont la synthèse industrielle est réalisée par oxydation de propylène et/ou de propane. Ces matières premières sont issues du pétrole ou de gaz naturel, et par

conséquent le glutaraldéhyde est constitué à partir de matières premières carbonées fossiles non renouvelables. En outre, les procédés d'extraction, purification et de synthèse des matières premières ainsi que les processus de destruction en fin de cycle des produits finis fabriqués à base de ces matières premières fossiles génèrent du dioxyde de carbone, ce dernier étant aussi un sous-produit direct des réactions d'oxydation du propylène en acroléine. Tout ceci contribue à l'accroissement de la concentration des gaz à effets de serre dans l'atmosphère. Dans le cadre des engagements de la plupart des pays industrialisés à réduire les émissions de gaz à effet de serre, il apparaît particulièrement important de fabriquer de nouveaux produits à base de matières premières renouvelables contribuant à réduire ces effets environnementaux.

L'invention vise à pallier ces inconvénients en réalisant un composé glutaraldéhyde bio-ressourcé. On entend par composé glutaraldéhyde « bio-ressourcé » un composé présentant une teneur en carbone ^{14}C caractéristique de l'origine naturelle non fossile des matières premières utilisées.

L'utilisation de matières premières carbonées d'origine naturelle et renouvelable peut se détecter grâce aux atomes de carbone entrant dans la composition du produit final. En effet, à la différence des matériaux issus de matières fossiles, les matériaux composés de matières premières renouvelables contiennent du ^{14}C . Tous les échantillons de carbone tirés d'organismes vivants (animaux ou végétaux) sont en fait un mélange de 3 isotopes : ^{12}C (représentant ~ 98,892 %), ^{13}C (~ 1,108 %) et ^{14}C (traces: $1,2 \cdot 10^{-10}$ %). Le rapport $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ des tissus vivants est identique à celui de l'atmosphère. Dans l'environnement, le ^{14}C existe sous deux formes prépondérantes : sous forme minérale c'est-à-dire de gaz carbonique (CO_2) et sous forme organique c'est à dire de carbone intégré dans des molécules organiques.

Dans un organisme vivant, le rapport $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est maintenu constant par le métabolisme car le carbone est continuellement échangé avec l'environnement. La proportion de ^{14}C étant sensiblement constante dans l'atmosphère, il en est de même dans l'organisme, tant qu'il est
5 vivant, puisqu'il absorbe ce ^{14}C comme il absorbe le ^{12}C . Le rapport moyen de $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est égal à $1,2 \times 10^{-12}$.

Le ^{12}C est stable, c'est-à-dire que le nombre d'atomes de ^{12}C dans un échantillon donné est constant au cours du temps. Le ^{14}C , lui, est radioactif et chaque gramme de carbone d'être vivant contient
10 suffisamment d'isotope ^{14}C pour donner 13,6 désintégrations par minute.

La demi-vie (ou période) $T_{1/2}$, liée à la constante de désintégration du ^{14}C est de 5730 ans. Compte tenu de cette durée, on considère que la teneur en ^{14}C est pratiquement constante depuis l'extraction des matières premières végétales jusqu'à la fabrication du
15 produit final.

A l'heure actuelle, il existe au moins deux techniques différentes pour la mesure de la teneur en ^{14}C d'un échantillon :

- par spectrométrie à scintillation liquide
- par spectrométrie de masse : l'échantillon est réduit en graphite
20 ou en CO_2 gazeux, analysé dans un spectromètre de masse. Cette technique utilise un accélérateur et un spectromètre de masse pour séparer les ions ^{14}C des ^{12}C et donc déterminer le rapport des deux isotopes.

Ces méthodes de mesure de la teneur en ^{14}C des matériaux sont
25 décrites précisément dans les normes ASTM D 6866 (notamment D6866-06) et dans les normes ASTM D 7026 (notamment 7026-04). La méthode de mesure de préférence utilisée est la spectrométrie de masse décrite dans la norme ASTM D6866-06 ("accelerator mass spectroscopy").

30 L'invention a pour objet un composé glutaraldéhyde bio-ressourcé ayant une teneur en masse de ^{14}C telle que le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est compris entre $0,25 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$. De préférence, son ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$

est compris entre $0,6 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$, et de façon plus préférée entre $0,9 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$.

Le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ dépendra des procédés de fabrication mis en œuvre selon les matières premières utilisées, toutes ou partiellement
5 d'origine naturelle non fossile, ou en fonction de mélanges ultérieurement effectués. Selon une forme de réalisation de l'invention, le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ du produit est égal à $1,2 \cdot 10^{-12}$, l'ensemble des matières premières utilisées étant toutes d'origine naturelle non fossile. Ce ratio ne peut pas dépasser $1,2 \cdot 10^{-12}$; si tel était le cas, cela impliquerait que
10 l'opérateur a introduit artificiellement les atomes ^{14}C dans le composé glutaraldéhyde.

Le glutaraldéhyde de la présente invention se distingue du glutaraldéhyde du document WO 99/23088 en ce qu'il contient une teneur en masse de ^{14}C telle que le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est compris entre
15 $0,25 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$. Cette caractéristique a pour effet technique de réduire les effets environnementaux liés à l'émission de gaz à effet de serre lors de la production de ce composé. Ce glutaraldéhyde bioressourcé répond donc au besoin jusqu'alors non satisfait du nouveau concept de "chimie verte" dans un cadre plus global de développement
20 durable.

L'invention a également pour objet les procédés de synthèse du composé glutaraldéhyde bio-ressourcé.

25 Un premier procédé consiste schématiquement :

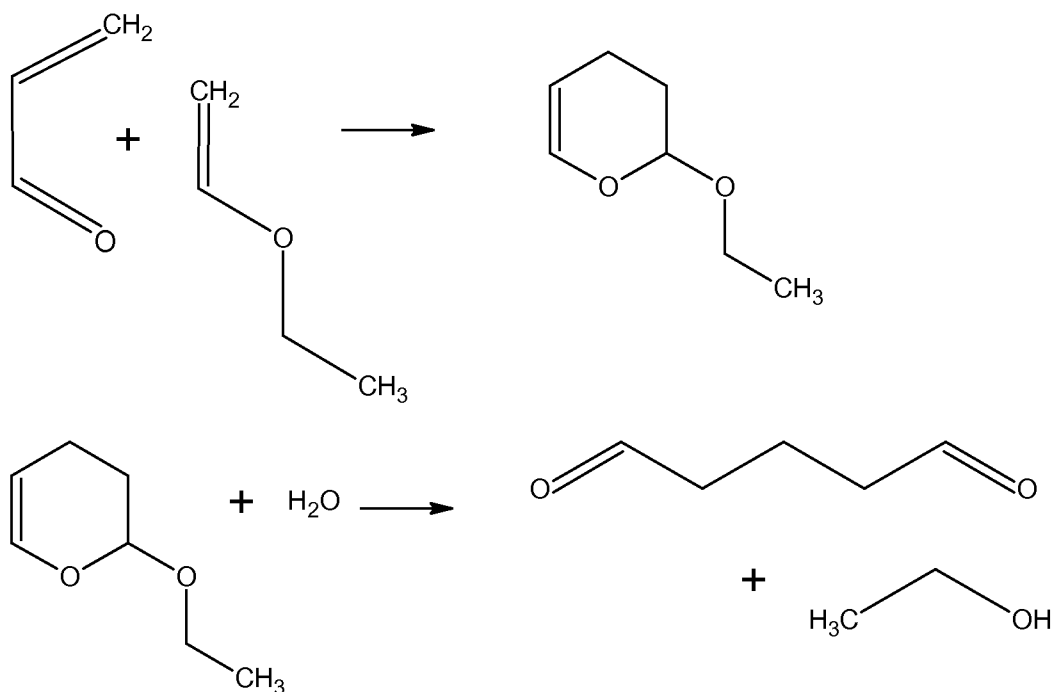
- dans une première étape, à soumettre une charge de glycérol issue de la méthanolyse des huiles végétales ou des graisses animales, à une réaction de déshydratation conduisant à l'acroléine selon la réaction $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ puis,
30
- dans une deuxième étape, à faire réagir l'acroléine obtenue sur un vinyl-alkyl-éther, en général le vinyl-éthyl-éther, selon une réaction

de cyclisation de type Diels-Alder conduisant au 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane dont la formule développée est indiquée ci-après et,

- dans une troisième étape, à soumettre le 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane à une hydrolyse conduisant au glutaraldéhyde.

5

Le schéma réactionnel des étapes 2 et 3 avec le vinyl-éthyl-éther est le suivant.



10

Un deuxième procédé consiste schématiquement :

- dans une première étape, à soumettre une charge de glycérol issue de la méthanolyse des huiles végétales ou animales, à une réaction de déshydratation conduisant à l'acroléine selon la réaction $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ puis,

15

- dans une deuxième étape, à faire réagir l'acroléine obtenue sur un vinyl-alkyl-éther, synthétisé à partir d'acétylène obtenu à partir de matières naturelles non fossiles selon des procédés connus, selon une réaction de cyclisation de type Diels-Alder conduisant au 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane et,

20

- dans une troisième étape, à soumettre le 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane à une hydrolyse conduisant au glutaraldéhyde.

Un troisième procédé consiste schématiquement :

- 5 - dans une première étape, à soumettre des sucres contenant 5 atomes de carbone : pentoses (issus par exemple de l'hemicellulose) à une déshydratation conduisant au furfural puis,
- dans une deuxième étape, à hydrogéner totalement le furfural ce qui conduit au 1,5- pentane-diol et,
- 10 - dans une troisième étape, à oxyder sélectivement le diol en dial.

Il est entendu que selon l'invention, ces différents procédés peuvent comprendre d'autres étapes visant à séparer ou purifier les constituants obtenus lors des différentes phases.

15

La charge utilisée dans la 1^{ère} étape du premier procédé est le glycérol - 1,2,3-propane triol - qui est un co-produit formé lors de la méthanolyse, ou plus généralement des alcoolyses, hydrolyses et saponifications des huiles végétales ou des graisses animales, l'autre co-

20 produit étant les esters méthyliques qui sont employés notamment comme gazole et fioul domestique. Le développement des biocarburants entraîne une augmentation de la production de glycérol selon cette voie où le glycérol représente de l'ordre de 10 % du poids de l'huile transformée.

Le glycérol pourra être au préalable soumis à différents

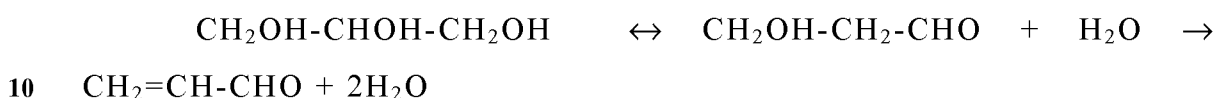
25 traitements de purification visant l'élimination des sels par distillation, par utilisation de résines échangeuses d'ions ou utilisation d'un lit fluidisé (demande de brevet français 2 913 974) ou par la purification et l'évaporation du glycérol, notamment décrites par G.B. D'Souza, dans J. Am. Oil Chemists' Soc. November 1979 (Vol 56) 812A, par Steinberner

30 U et al., dans Fat. Sci. Technol. (1987), 89 Jahrgang Nr.8, pp 297-303, et par Anderson D.D. et al. dans Soaps and Detergents : A theoretical and

Practical Review, Miami Beach Fla., Oct 12-14 1994, chapter 6 pp172-206. Ed: L Spitz, AOCS Press, Champaign.

On utilise généralement des solutions aqueuses de glycérol dont la concentration peut varier dans de larges mesures, par exemple de 20 à 5 99% en poids de glycérol ; de préférence, on utilise des solutions comportant de 30 à 80% en poids de glycérol.

La réaction de déshydratation :



est une réaction équilibrée qui est favorisée par un niveau de température élevée. Elle est effectuée en général en phase gaz dans le réacteur en présence d'un catalyseur, à une température allant de 150°C à 500°C, de préférence comprise entre 250°C et 350°C, et une pression 15 comprise entre 1 et 5 bars. Elle peut également être conduite en phase liquide. On peut aussi l'effectuer en présence d'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène comme décrit dans les demandes WO 06/087083 et WO 06/114506. Dans ces procédés, l'oxygène n'a pas une fonction d'oxydation mais contribue en fait à décoker le catalyseur (en brûlant le 20 coke), qui n'est pas oxydant (dans le sens où il forme peu d'acide acrylique et d'acide acétique) mais acide, qui s'encrasse rapidement, et donc à prolonger sa durée de vie ; en outre, il contribue aussi à diminuer la formation de sous-produits gênants comme le phénol, l'acétone et le propanaldéhyde par exemple. Dès lors que la température n'est pas trop 25 élevée, il n'y a pas d'oxydation en acide acrylique.

La réaction de déshydratation du glycérol est généralement effectuée, sur des catalyseurs solides acides. Les catalyseurs qui conviennent sont des matériaux homogènes ou multiphasés, insolubles dans le milieu réactionnel qui ont une acidité de Hammett, notée H_0 30 inférieure à +2. Comme indiqué dans le brevet US 5,387,720 qui fait référence à l'article de K. Tanabe et al dans "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol 51, 1989, chap 1 et 2, l'acidité de Hammett est

déterminée par titration amine à l'aide d'indicateurs ou par adsorption d'une base en phase gazeuse.

Ces catalyseurs peuvent être choisis parmi des matériaux siliceux naturels ou de synthèse ou les zéolithes acides ; des supports minéraux, 5 tels que des oxydes, recouverts par des acides inorganiques, mono, di, tri ou polyacides ; des oxydes ou oxydes mixtes ou encore des hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides.

Ces catalyseurs pourront généralement être constitués par un sel d'hétéropolyacide dans lequel des protons dudit hétéropolyacide sont 10 échangés avec au moins un cation choisi parmi les éléments appartenant aux Groupes I à XVI de la Classification Périodique des Eléments, ces sels d'hétéropolyacide contenant au moins un élément choisi parmi le groupe comprenant W, Mo et V.

Parmi les oxydes mixtes, on peut citer particulièrement ceux à 15 base de fer et de phosphore, ceux à base de vanadium et phosphore, ceux à base d'aluminium et phosphore, bore et phosphore, phosphore ou silicium et tungstène et ceux à base de césium, phosphore et tungstène.

Les catalyseurs sont notamment choisis parmi les zéolithes, les composites Nafion® (à base d'acide sulfonique de polymères fluorés), 20 les alumines chlorées, les acides et sels d'acides phosphotungstiques et/ou silicotungstiques, et différents solides de type oxydes métalliques tels que oxyde de tantale Ta_2O_5 , oxyde de niobium Nb_2O_5 , alumine Al_2O_3 , oxyde de titane TiO_2 , zircone ZrO_2 , oxyde d'étain SnO_2 , silice SiO_2 ou silico-aluminate $SiO_2-Al_2O_3$, imprégnés de fonctions acides 25 telles que borate BO_3 , sulfate SO_4 , tungstate WO_3 , phosphate PO_4 , silicate SiO_2 , ou molybdate MoO_3 , ou un mélange de ces composés.

Les catalyseurs précédents peuvent comprendre en plus un promoteur tel que Au, Ag, Cu, Pt, Rh, Pd, Ru, Sm, Ce, Yt, Sc, La, Zn, Mg, Fe, Co, Ni.

30 Les catalyseurs préférés sont les zircons phosphatées, les zircons tungstées, les zircons silicées, les oxydes de titane ou d'étain imprégnés de tungstate, silicotungstate ou phosphotungstate, les

alumine ou silice phosphatées, les hétéropolyacides ou sels d'hétéropolyacides, les phosphates de fer et les phosphates de fer comprenant un promoteur, les oxydes mixtes vanadium-phosphore, ainsi que les combinaisons de ces différents catalyseurs ou les catalyseurs
5 constitués d'un support et d'une phase active comportant l'un des catalyseurs sus-cités. Les supports qui peuvent convenir comprennent par exemple l'alumine, la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de zirconium, les oxydes de niobium et de tantale.

L'acroléine issue du réacteur de déshydratation est sous forme
10 d'un effluent gazeux qu'il convient de traiter avant de l'adresser à la seconde étape pour réagir avec le vinyl-alkyl-éther. Le traitement de l'effluent gazeux est connu et décrit dans l'Encyclopédie Ullmann vol. A1 pages 149 et suiv. consacrées à l'acroléine et la méthacroléine. Un autre schéma est décrit dans les techniques de l'ingénieur J-6100 page 2.
15 Le schéma de traitement de la page 154 dans l'encyclopédie Ullmann se rapporte à de l'acroléine obtenue par oxydation du propylène mais, si la composition de l'effluent est différente – par exemple l'effluent ex-propylène contient de l'acide acrylique en quantité substantielle contrairement à l'effluent ex-glycérol – le schéma de traitement est
20 globalement le même. Il comportera en sortie de réacteur un quench abaissant brutalement la température de l'effluent afin d'éviter des réactions de polymérisation. Il sera ensuite soumis à un lavage à l'eau permettant d'éliminer les fractions lourdes d'acides, d'acétals et d'éthers de glycérol et les polymères éventuellement formés. Il est ensuite
25 adressé à un absorbeur pour former avec l'eau froide une solution aqueuse d'acroléine ; les composés incondensables (CO, CO₂, N₂, Ar, Oxygène résiduel...) sont alors extraits en tête. La solution est ensuite adressée à une zone de désorption par strippage où l'on sépare l'acroléine brute de la phase aqueuse, cette dernière phase étant recyclée
30 à la zone d'absorption, l'acroléine brute est étant soumise à deux distillations successives pour une purification par étêtage puis équeutage permettant de sortir tout d'abord les composés légers (acétaldéhyde,

acétone...) en tête de la première colonne et en pied sortant une phase aqueuse d'acroléine, et dans la seconde colonne, on sépare en tête l'acroléine de l'eau qui sort en pied avec les composés lourds. Eventuellement, ces deux dernières colonnes peuvent être combinées en
5 une seule, en utilisant un soutirage latéral pour extraire l'acroléine ainsi que cela est décrit dans le brevet US 6,515,187.

Dans la deuxième étape du premier procédé, on conduit une réaction de Diels-Alder selon le schéma réactionnel décrit précédemment

10 La réaction est conduite en phase liquide en présence d'un solvant. Pour maximiser le rendement de la réaction par rapport à l'acroléine, on utilisera l'alkyl-vinyl-éther, en général le méthyl- ou l'éthyl-vinyl-éther, en excès, cet excès servant de solvant à la réaction. La température de réaction est généralement comprise entre 100 et 200°C
15 environ, de préférence entre 120 et 190°C et de façon plus préférée entre 140 et 180°C. La réaction est conduite à une pression comprise environ entre 1 et 70 bars, de préférence entre 35 et 60 bars et de façon plus préférée entre 40 et 55 bars. Un inhibiteur de polymérisation, tel que par exemple l'hydroquinone, le butylhydroxytoluène et la
20 phénolphénothiazine pourra être utilisé pour éviter la polymérisation de l'acroléine. On peut aussi opérer en présence de l'alcool résiduel de l'étape qui a servi à préparer l'alkyl-vinyl-éther. La réaction pourra être conduite sous atmosphère inerte pour prévenir les réactions secondaires possibles et limiter les risques de réactions explosives. Les conditions
25 opératoires de cette réaction sont bien connues de l'homme de l'art. Le produit de la réaction, le 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane, 2-méthoxy-3,4-dihydropyrane dans le cas d'utilisation préférée du vinyl-méthyl-éther, est extrait du milieu. De préférence, le dérivé pyranique est extrait par distillation, par exemple avec une colonne opérant sous vide partiel
30 (moins de 0,5 bars), et à une température de 75 à 150 °C, il est possible de soutirer en tête le dérivé pyranique et en pied les produits lourds issus des étapes précédentes.

Le 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane issu de la deuxième étape est ensuite soumis à une hydrolyse en milieu acide qui conduit par ouverture du cycle à la formation du glutaraldéhyde selon le schéma réactionnel décrit précédemment.

5

Il est à noter que l'acroléine issue de la déshydratation de glycérol est particulièrement bien adaptée à ce procédé. Les impuretés présentes dans l'acroléine sont principalement l'acétaldéhyde et le propanaldéhyde. Il y a peu de sous-produits ayant des doubles liaisons
10 conjuguées qui pourraient conduire à d'autres produits par réaction de type Diels-Alder. Par contre, on a plus de propanaldéhyde que dans l'acroléine issue de l'oxydation du propylène, mais ici, il n'est pas nécessaire de chercher à les séparer ; l'acroléine qui n'a pas réagi tout comme le propanaldéhyde seront en effet automatiquement éliminés à
15 l'issue de l'étape de synthèse Diels Alder.

Les conditions opératoires de cette hydrolyse sont bien connues de l'homme de l'art. La température sera généralement comprise entre 50 et 150°C et de préférence entre 75 et 125°C. La pression sera généralement comprise entre 0 et 7 bars et de préférence entre 0,3 et 4
20 bars et souvent inférieure à la pression atmosphérique. Le milieu acide sera constitué par un acide minéral, tel que l'acide phosphorique, ou un acide organique en solution aqueuse. Des conditions spécifiques de l'hydrolyse du 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane sont décrites par la société Daicel par exemple dans les documents JP 59108734, JP 8040968 ou JP
25 2000072707. En fin de synthèse, l'excès d'acide est éventuellement neutralisé par exemple avec de la soude. Le glutaraldéhyde peut alors être purifié par distillation.

Le glutaraldéhyde obtenu selon ce procédé présente un ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ de $0,7.10^{-12}$ environ.

30

Le deuxième procédé est analogue au premier en s'en distinguant par la nature du vinyl-alkyl-éther utilisé lors de la synthèse. Ce vinyl-

alkyl-éther est synthétisé par réaction d'un alcool léger sur de l'acétylène obtenu à partir de matières premières naturelles non fossiles.

Les matières premières naturelles non fossiles utilisables pour synthétiser l'acétylène au moyen de procédés développés industriellement sont bien connues. La (ou les) matière(s) première(s) renouvelable(s) utilisable(s) dans le procédé selon l'invention peu(ven)t être choisie(s) parmi le bois sous forme de charbon ou de goudrons de bois, notamment de pin, la biomasse sous forme de paille, de cellulose ou de lignine à laquelle on fait subir une pyrolyse dont on récupère les résidus lourds (ou brais) riches en carbone et enfin la biomasse traitée par fermentation permettant d'obtenir du méthane (méthanisation). Ces sources de carbone entrant dans les mécanismes réactionnels sont, soit solide (charbon de bois), soit « liquide » (les résidus de pyrolyse ou les goudrons), par liquide, il faut entendre que, chauffées, ces charges passent sans décomposition de l'état solide à l'état liquide, soit gazeux (le méthane essentiellement).

Les divers procédés de fabrication d'acétylène à partir d'hydrocarbures sont bien connus et utilisables pour le traitement des charges issues des matières premières mentionnées ci-dessus et cela selon la nature et l'origine desdites charges hydrocarbonées. On peut les classer en deux catégories : les procédés chimiques, les plus anciens, utilisés pour transformer le charbon, sont fondés sur la réduction de l'oxyde de calcium en carbure de calcium, et les procédés thermodynamiques sont fondés sur les propriétés thermodynamiques de l'acétylène vs celle des autres hydrocarbures à très haute température i.e. $T > 1400^{\circ}\text{K}$.

Le mode de fabrication de l'acétylène par voie chimique selon le procédé de l'invention, consiste à effectuer tout d'abord la réduction d'oxyde de calcium par du carbone issu de matières premières naturelles

non fossiles, principalement le charbon de bois, ou tout charbon issu de la pyrolyse de produit dérivé de la biomasse, tels que les charbons issus de sucres, de cellulose, de paille pour former du carbure de calcium, puis à procéder à son hydrolyse pour former l'acétylène selon le processus
5 réactionnel suivant.



Les matières premières naturelles non fossiles utilisables pour former le carbone susceptible de réagir avec l'oxyde de calcium et leurs
10 procédés de fabrication sont bien connues. Les matières premières renouvelables utilisables dans le procédé selon l'invention peuvent être choisies par exemple parmi le charbon de bois, les goudrons de bois, notamment de pin, ou de paille, les résidus lourds de pyrolyse de biomasse, notamment de paille.

15 Le charbon de bois peut être obtenu par toute méthode traditionnelle bien connue et notamment par carbonisation contrôlée et partielle.

Le bois et les produits agricoles au sens large du terme i.e. la biomasse peuvent être utilisés comme combustibles dans des
20 installations où ils fournissent des calories par combustion. Au-delà des problèmes d'environnement posés par leurs divers constituants qui risquent de passer dans l'atmosphère, ce type de mise en œuvre n'est pas optimale. C'est la raison pour laquelle, une voie de traitement de ces matières premières, connue d'ailleurs depuis longtemps mais avec une
25 autre finalité, est utilisée. Il s'agit de la pyrolyse qui consiste à chauffer ces matières premières à l'abri de l'air afin d'éviter la combustion. Au cours de la montée en température de la biomasse, on observe dans un premier stade l'élimination de l'eau vers 100-110°C, puis débute la carbonisation avec dégagement des composés légers, comprenant du
30 méthane dont une partie peut être condensée. La poursuite de l'opération avec montée en température conduit à la formation au sein du réacteur de pyrolyse de résidus lourds liquides (goudrons de bois) ainsi que de

charbon de bois. Les quantités de résidus de pyrolyse et de charbon de bois dépendront, d'une part de la nature de la biomasse et, d'autre part des conditions opératoires de cette pyrolyse en niveau de température et durée de la réaction.

- 5 La réduction d'oxyde de calcium par du carbone pour former du carbure de calcium s'effectue généralement dans un four électrique fermé équipé de trois électrodes et revêtu intérieurement de briques réfractaires.

10 Les réactifs sont introduits dans le four dont la température est généralement comprise entre 2200°C et 2300°C à la pression atmosphérique.

15 Le carbure de calcium est obtenu à l'état fondu et est extrait à la base du four. Après refroidissement et mise en forme, le carbure de calcium est soumis à une étape d'hydrolyse. Cette étape d'hydrolyse peut être conduite par voie humide ou par voie sèche, selon que l'on extrait la chaux résiduelle sous la forme d'un lait ou sous la forme de chaux hydratée sans excès d'eau.

20 L'hydrolyse du carbure de calcium pour former l'acétylène doit être conduite avec précaution pour éviter la décomposition de l'acétylène.

 Après refroidissement et condensation de la plus grande partie de l'eau, l'acétylène est ensuite purifié.

25 La production d'acétylène à partir de combustibles solides tels que les charbons est décrite dans l'ouvrage Procédés de pétrochimie, Caractéristiques techniques et économiques, 1985, 2^{ème} édition, Tome 1, Editions Technip aux pages 346 à 349.

30 Selon l'autre voie dite thermodynamique, l'acétylène est produit avec des hydrocarbures obtenus à partir de bois ou de biomasse soit sous forme liquide soit sous forme gazeuse, par un procédé comprenant une étape de transfert d'énergie au(x)dit(s) hydrocarbure(s), puis une étape de trempe.

La production d'acétylène à partir d'un ou plusieurs de ces hydrocarbures repose sur les propriétés thermodynamiques de l'acétylène. Les paraffines et les oléfines usuelles sont plus stables que l'acétylène aux températures normales. Lorsque la température augmente
5 pour atteindre 1400°K, l'acétylène devient relativement plus stable que les autres hydrocarbures. Cependant, à cette température, l'acétylène étant instable vis-à-vis de ses éléments C et H₂, il faut, pour former beaucoup d'acétylène, porter très rapidement, par transfert d'énergie, le milieu réactionnel à une température élevée, et en outre réaliser ensuite
10 une trempe du milieu extrêmement rapide pour éviter la décomposition de l'acétylène. L'étude de la théorie de ces processus est décrite dans l'Encyclopédie Kirk-Othmer Vol. 13 pages 780 à 784.

Le transfert d'énergie peut se faire par transfert direct de chaleur
15 au moyen d'un arc électrique ou d'un plasma, ou bien par transfert indirect de chaleur au moyen de masses de contact ou de vapeur d'eau, ou bien par procédé autothermique dans lequel les calories nécessaires à la réaction de craquage sont apportées par combustion d'une partie de la charge.

20 Ces divers procédés ont fait l'objet d'importants développements industriels.

Parmi les techniques dites à transfert direct de chaleur, on peut distinguer les procédés utilisant l'arc électrique, tels que le procédé Hüls et les procédés thermiques dits au plasma avec les deux variantes,
25 ionisation d'un gaz à l'arc ou par passage d'un courant électrique à haute fréquence dans un solénoïde entourant l'espace réactionnel, tels que ceux d'Hoechst et Hüls qui utilisent l'hydrogène comme gaz.

Parmi les procédés à transfert indirect de chaleur, on peut citer le
30 procédé Wulff et le procédé Kureha.

Dans un procédé autothermique, la combustion d'une partie de la charge apporte les calories nécessaires à la réaction de craquage du reste

de celle-ci. Il s'agit notamment des procédés BASF, Montecatini et Hoechst.

Ces divers procédés thermodynamiques sont décrits dans
5 l'ouvrage « Procédés de pétrochimie.. » cité ci-dessus aux pages 349 à 367 ainsi que dans l'Encyclopédie Kirk-Othmer citée ci-dessus aux pages 784 à 799. Ils sont applicables aussi bien aux charges hydrocarbonées liquides et gazeuses.

10 Ces divers procédés sont utilisables avec des charges telles que les résidus « liquides » de pyrolyse, ou certaines fractions gazeuses contenant du méthane obtenues à l'occasion de cette pyrolyse.

La production de méthane à partir de biomasse est connue. Ainsi, le méthane peut être obtenu à partir de biogaz. Le biogaz est le gaz
15 produit par la fermentation de matières organiques animales et/ou végétales en l'absence d'oxygène.

Cette fermentation, appelée aussi méthanisation, se produit naturellement ou spontanément dans les décharges contenant des déchets organiques, mais peut être effectuée dans des digesteurs, pour traiter par
20 exemple des déchets organiques ou agricoles, des lisiers de porc.... De préférence, on utilise la biomasse contenant des déjections animales qui servent d'intrant azoté nécessaire à la croissance des microorganismes assurant la fermentation de la biomasse en méthane.

Le biogaz est composé essentiellement de méthane et de gaz
25 carbonique qui peut être éliminé par lavage du biogaz à l'aide d'une solution aqueuse basique, ou encore par de l'eau sous pression ou par absorption dans un solvant tel que le méthanol. Il est possible d'obtenir selon cette voie du méthane pur de qualité constante.

Les procédés de méthanisation sont bien connus de l'homme du
30 métier. On peut se référer en particulier à l'article Review of Current Status of Anaerobic Digestion Technology for Treatment of Municipal Solid Waste, November 1998, RISE-AT.

Un problème posé par l'utilisation d'acétylène synthétisé avec des hydrocarbures issus de la biomasse réside dans la présence d'impuretés inhérentes à la biomasse à savoir le soufre, le phosphore, le silicium. En effet, la biomasse contient des composés soufrés tels que des acides aminés soufrés (cystéine, méthionine...) et des composés phosphorés tels que l'adénosinetriphosphate. Ces composés, au cours de la transformation de la biomasse, conduiront à une production de gaz hydrogène sulfuré et de phosphine. La biomasse lignocellulosique contient aussi par exemple de la silice. Dans certains cas, la teneur en silice peut être très élevée et par exemple atteindre 20 % poids dans la paille de riz. Il est souhaitable d'éliminer ces impuretés par traitement préalable ou de sélectionner la biomasse utilisée. Ainsi, les composés soufrés peuvent être en partie éliminés en évitant d'introduire des protéines dans la chaîne de procédé, ou en traitant la matière carbonée en amont de l'étape de fabrication de carbure par de l'eau oxygénée, afin d'extraire les molécules soufrées sous forme de sulfones, sulfoxides, ou sulfates.

Il est à noter que le procédé à partir du charbon de bois, en raison de l'élimination préalable de la majorité des autres constituants de la biomasse permet de limiter la formation d'impuretés.

Le vinyl-alkyl-éther est synthétisé de façon bien connue par réaction en phase liquide en présence d'une base forte, entre l'alcool léger, le méthanol généralement, et l'acétylène fabriqué selon l'un des processus mentionné ci-dessus. Les autres étapes du procédé global sont identiques à celles du premier procédé décrit précédemment.

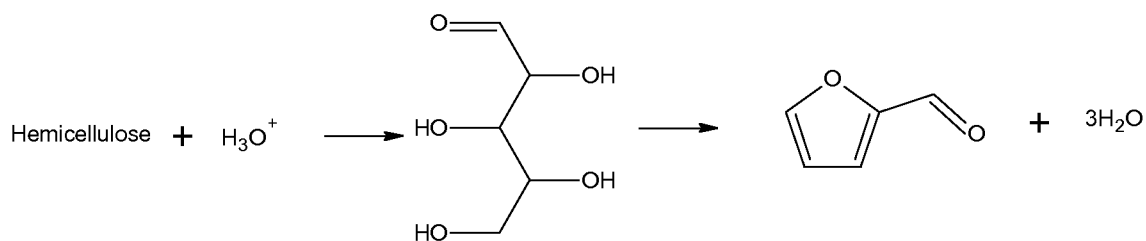
Le glutaraldéhyde obtenu selon ce procédé présente un ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ supérieur à $1,1.10^{-12}$.

Le troisième procédé consiste :

- dans une première étape, à soumettre des sucres contenant 5 atomes de carbone : pentoses, issus par exemple de l'hemicellulose, à une déshydratation conduisant au furfural puis,
- 5 - dans une deuxième étape, à hydrogéner totalement le furfural, ce qui conduit au 1,5-pentane-diol et,
- dans une troisième étape, à oxyder sélectivement le diol en dial.

La première étape est conduite dans les conditions suivantes. On
 10 utilise comme matière première des déchets agricoles riches en pentoses. Les hemicelluloses qui sont présentes dans les matériaux lignocellulosiques sont principalement constituées de pentoses. Les matières premières les plus adaptées sont par exemple les rafles de maïs, les enveloppes de grains de coton, d'avoine, la bagasse de canne à sucre,
 15 les enveloppes de grains de riz, de copeaux de bois, de paille.

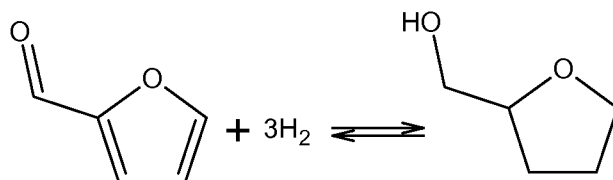
La dépolymérisation de l'hemicellulose conduit au xylose qui est transformé par cyclodéshydratation en furfural, selon le mécanisme réactionnel suivant :



La matière première est par exemple traitée par hydrolyse acide, par exemple en présence d'acide sulfurique, à une température de l'ordre de 180 °C, de préférence à une température inférieure à 190°C. Les réacteurs sont chauffés par de la vapeur surchauffée. Le rendement en
 25 furfural est en général de l'ordre de 50 %. Une description des procédés utilisés pour cette étape est donnée dans le rapport PERP, N° 147, Chemicals from wood wastes and pulping residues, June 1982 et dans le rapport CEH Product Review, Furfural, de Mars 2008.

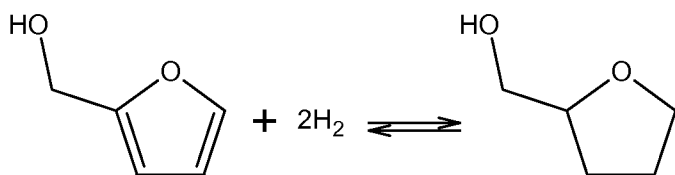
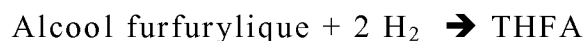
Au cours de la deuxième étape, on hydrogène le furfural pour parvenir au 1,5-pentane-diol. Celle-ci sera généralement réalisée en plusieurs sous-étapes. En effet, dans une première variante, on synthétisera l'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA),

- 5 soit directement selon la réaction suivante :



soit en passant par un stade intermédiaire selon les deux réactions :

- 10 $\text{Furfural} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Alcool furfurylique}$



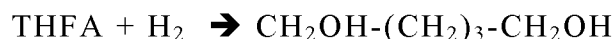
- La synthèse directe peut être réalisée en présence de catalyseurs mettant en œuvre des métaux tels que le palladium, le ruthénium, le rhénium et le nickel, associés éventuellement au cuivre, déposés sur un support comme une silice-alumine. Il sera particulièrement avantageux d'utiliser un catalyseur mixte Ni-Cu ou Ru-Cu sur support. La réaction sera réalisée en phase liquide dans un solvant alcool tel que le méthanol.

- Pour la synthèse indirecte conduite en phase liquide, on pourra utiliser un catalyseur au cuivre supporté ou un chromite de cuivre pour la première phase conduisant à l'alcool furfurylique, et ensuite un catalyseur supporté au nickel ou au ruthénium, ou un catalyseur au chrome dopé au nickel, pour la seconde phase conduisant au THFA.

- Selon une seconde variante, on peut réaliser l'hydrogénation de la première phase en phase gazeuse en présence d'un catalyseur oxyde mixte de cuivre et de magnésium pour obtenir le THFA.

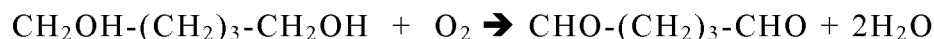
L'hydrogénation du furfural a fait l'objet d'une étude Nadine Merat et al. parue dans J. Chem. Tech. Biotechnol de 1990, 48, pages 145-159.

5 L'ultime hydrogénation conduisant au 1,5-pentane-diol selon la réaction :



est réalisée en présence d'un catalyseur à base d'oxyde mixte de cuivre et de chrome à une pression comprise entre 20 et 40 bars à une
10 température comprise entre 200 et 300°C.

La troisième et dernière étape d'oxydation du pentanediol en pentanedial selon la réaction :



15 est conduite en phase liquide en présence d'un catalyseur d'oxydation sélectif. Parmi les réactifs les plus couramment utilisés, on peut citer le réactif de Collins (trioxyde de chrome, pyridine, dichlorométhane), le réactif de Corey (chlorochromate de pyridinium) ou le réactif de Swern (chlorure d'oxalyle, diméthylsulfoxyde, triéthylamine). La réaction est
20 en général conduite à température ambiante et pression atmosphérique en présence d'un excès du réactif d'oxydation.

L'oxydation des alcools en aldéhydes a fait l'objet du chapitre Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure, Jerry March, 4th ed., Wiley-Interscience publication, 1992, pp. 1167-1171.

25

On peut effectuer en particulier cette réaction en phase liquide selon les conditions opératoires suivantes :

- Catalyseur au Ruthénium (par exemple Ru-100 de chez JM), à une température de 25 à 110 °C, à pression atmosphérique, en milieu
30 solvant acétonitrile, toluène ou dichlorométhane par exemple, par oxydation à l'oxygène moléculaire (à l'air ou à l'oxygène).

- Catalyseur Pt, Pd, et/ou Ru supporté sur Charbon ou Alumine, à une température de 30 à 70 °C, à une pression de 1 à 3 bars abs, dans le toluène ou des hydrocarbures, par oxydation par oxygène moléculaire (air ou oxygène par exemple).

5

Le glutaraldéhyde obtenu selon ce procédé présente un ratio $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ supérieur à $1,1 \cdot 10^{-12}$.

REVENDICATIONS

1) Composé glutaraldéhyde bio-ressourcé ayant une teneur en
5 masse de ^{14}C telle que le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est compris entre $0,25 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$.

2) Composé selon la revendication 1 ayant une teneur en masse
de ^{14}C telle que le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est compris entre $0,6 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$.
10

3) Composé selon la revendication 1 ayant une teneur en masse
de ^{14}C telle que le ratio $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C}$ est compris entre $0,9 \cdot 10^{-12}$ et $1,2 \cdot 10^{-12}$.

4) Procédé de fabrication d'un composé selon l'une des
15 revendications 1 à 3 caractérisé en ce que dans une première étape, on
soumet une charge de glycérol issue de la méthanolyse des huiles
végétales ou des graisses animales, à une réaction de déshydratation
conduisant à l'acroléine, selon la réaction $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow$
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$, puis, dans une deuxième étape, on fait réagir
20 l'acroléine obtenue sur un vinyl-alkyl-éther, selon une réaction de
cyclisation de type Diels-Alder conduisant au 2-alcoxy-3,4-
dihydropyrane et, dans une troisième étape, on soumet le 2-alcoxy-3,4-
dihydropyrane à une hydrolyse conduisant au glutaraldéhyde.

5) Procédé selon la revendication 4 caractérisé en ce que la
25 première étape est réalisée en phase gaz dans un réacteur en présence
d'un catalyseur solide, insoluble dans le milieu réactionnel, constitué
d'un matériau homogène ou multiphase présentant une acidité de
Hammett H_0 inférieure à +2, à une température allant de 150°C à 500°C ,
30 de préférence comprise entre 250°C et 350°C , et à une pression comprise
entre 1 et 5 bars.

6) Procédé selon la revendication 4 ou 5 caractérisé en ce que la deuxième étape de réaction de l'acroléine sur un vinyl-alkyl-éther, selon une réaction de cyclisation de type Diels-Alder conduisant au 2-alcoxy-3,4-dihydropyrane est conduite en phase liquide en présence d'un solvant
5 à une température comprise entre 100 et 200°C, de préférence entre 120 et 190°C, sous une pression comprise entre 1 et 70 bars, de préférence entre 35 et 60 bars.

7) Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le
10 solvant est constitué de l'alkyl-vinyl-éther de la réaction utilisé en excès.

8) Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisé en ce que la troisième étape d'hydrolyse est réalisée en milieu acide à une
15 température comprise entre 50 et 150°C et de préférence entre 75 et 125°C et sous une pression comprise entre 0 et 7 bars et de préférence entre 0,3 et 4 bars.

9) Procédé selon la revendication 8 caractérisé en ce que le
20 milieu acide est constitué par un acide minéral, tel que l'acide phosphorique, ou un acide organique en solution aqueuse.

10) Procédé selon l'une des revendications 4 à 9 caractérisé en ce que le vinyl-alkyl-éther utilisé lors de la cyclisation de type Diels-Alder
25 de la deuxième étape, est synthétisé par réaction d'un alcool léger sur de l'acétylène obtenu à partir de matières premières naturelles non fossiles.

11) Procédé de fabrication d'un composé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que dans une première étape, on
30 soumet des sucres contenant 5 atomes de carbone, pentoses, issus par exemple de l'hemicellulose, à une déshydratation conduisant au furfural puis, dans une deuxième étape, on hydrogène totalement le furfural pour

obtenir le 1,5-pentane-diol et, dans une troisième étape, on oxyde sélectivement le diol en dial.

12) Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que la
5 première étape consiste en une hydrolyse acide à une température de l'ordre de 180°C, de préférence inférieure à 190°C, température obtenue par de la vapeur surchauffée.

13) Procédé selon l'une des revendications 11 ou 12 caractérisé
10 en ce que la deuxième étape est réalisée en plusieurs sous-étapes consistant tout d'abord à hydrogéner le furfural en l'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA), puis à hydrogéner ce dernier en 1,5-pentane-diol.

14) Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que
15 l'hydrogénation de furfural en alcool tétrahydrofurfurylique (THFA) est réalisée en présence de catalyseurs à base de métaux tels que le palladium, le ruthénium, le rhénium et le nickel, associé éventuellement au cuivre déposés sur un support comme une silice-alumine en phase
20 liquide dans un solvant alcool.

15) Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que
l'hydrogénation de furfural est réalisée en passant par un stade intermédiaire avec l'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique,
25 puis celle de l'alcool furfurylique en alcool tétrahydrofurfurylique (THFA), la première hydrogénation conduisant à l'alcool furfurylique, conduite en phase liquide, pouvant être réalisée en présence d'un catalyseur au cuivre supporté ou un chromite de cuivre, et la seconde hydrogénation conduisant au THFA, pouvant être réalisée en présence
30 d'un catalyseur supporté au nickel ou au ruthénium, ou d'un catalyseur au chrome dopé au nickel.

16) Procédé selon l'une des revendications 13 à 15 caractérisé en ce que l'hydrogénation terminale d'alcool tétrahydrofurfurylique en pentanediol est réalisée en présence d'un catalyseur à base d'oxyde mixte de cuivre et de chrome à une pression comprise entre 20 et 40 bars et à une température comprise entre 200 et 300°C.

17) Procédé selon l'une des revendications 11 à 16 caractérisé en ce que la réaction d'oxydation est conduite en phase liquide en présence d'un catalyseur d'oxydation sélectif, tel que le réactif de Collins (trioxyde de chrome, pyridine, dichlorométhane), le réactif de Corey (chlorochromate de pyridinium) ou le réactif de Swern (chlorure d'oxalyle, diméthylsulfoxyde, triéthylamine).