

(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  
22 novembre 2012 (22.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/156479 A1**

(51) Classification internationale des brevets :  
C07D 307/48 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP2012/059193

(22) Date de dépôt international :  
16 mai 2012 (16.05.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
1154232 16 mai 2011 (16.05.2011) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR). UCBL Université Claude Bernard de Lyon 1 [FR/FR]; 43, bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ESSAYEM, Nadine [FR/FR]; 330, chemin du Val Joli Chapulay, F-38540 Saint Just Chaleyssin (FR). LOPES DE SOUZA, Rodrigo [BR/BR]; 59 rus MARCO Sete SEN. CAMARA, Rio de Janeiro (BR). RATABOUL, Franck [FR/FR]; 28 avenue des Frères Lumières, F-69008 Lyon (FR).

(74) Mandataires : COLOMBET, Alain et al.; LAVOIX, 62, rue de Bonnel, F-69003 Lyon (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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).

Publiée :

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

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE 5-HYDROXYMÉTHYLFURFURAL

(57) Abstract : The invention relates to a method for preparing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by reacting hexose in water and in the presence of carboxylic acid. The present invention further relates to the preparation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) by reacting hexose in water and in the presence of carboxylic acid and of a heterogenous acid catalyst. The invention also relates to an HMF-rich carboxylic acid solution.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de 5-hydroxyméthylfurfural L'invention concerne un procédé de préparation de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par réaction d'hexose dans l'eau et en présence d'acide carboxylique. La présente invention concerne également la préparation de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par réaction d'hexose dans l'eau et en présence d'acide carboxylique et d'un catalyseur acide hétérogène. L'invention concerne également une solution d'acide carboxylique riche en HMF.



WO 2012/156479 A1

## Procédé de préparation de 5-hydroxyméthylfurfural

La présente invention concerne la préparation de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par  
5 déshydratation d'hexose, ou de ses dérivés ou de produits comprenant des hexoses ou  
dérivés d'hexose.

L'HMF et son principal dérivé, l'acide furane dicarboxylique (FDCA) sont des molécules  
présentant un énorme potentiel, notamment pour la production de polymères, notamment  
10 polyamides ou polyesters, du fait de leurs similitudes structurales avec l'acide  
téréphtalique, monomère habituellement utilisé.

L'HMF peut être obtenu par déshydratation en milieu aqueux de carbohydrates,  
notamment fructose, glucose ou matière cellulosique. Cependant, le rendement et la  
15 sélectivité sont faibles, notamment dans les milieux purement aqueux.

Le manque de sélectivité de la réaction de déshydratation des carbohydrates en HMF  
s'explique par la rapidité des réactions secondaires de polymérisation des intermédiaires  
réactionnels ou de l'HMF en milieu purement aqueux (par exemple formation d'humine).

Différents procédés ont été développés pour tenter d'améliorer la conversion des  
20 carbohydrates et la sélectivité en HMF.

On connaît de FR2670209 la préparation d'HMF par déshydratation du fructose en milieu  
aqueux, en présence d'un catalyseur acide et d'un solvant d'extraction, permettant  
d'extraire l'HMF formé du milieu aqueux pour limiter sa dégradation. Le meilleur  
rendement obtenu est de 32% et la sélectivité en HMF est faible. L'acide lévulinique peut  
25 également être un sous produit important de la déshydratation du fructose formé par  
dégradation de l'HMF dans le cas d'un milieu réactionnel d'acidité trop élevée et, plus  
généralement, de conditions réactionnelles trop sévères.

On connaît également de Antal et al (Carbohydrate Research, 1990, 199, 91-109) un  
procédé de préparation de HMF en milieu aqueux comprenant de faibles concentrations  
30 en acide organique (des quantités catalytiques inférieures à 5% en poids). Le rendement  
en HMF est cependant très faible.

L'utilisation de milieu biphasique, constitué d'une phase aqueuse réactive contenant de  
l'eau et du diméthylsulfoxyde (DMSO) et un catalyseur acide et une phase d'extraction  
(permettant d'extraire l'HMF formé du milieu aqueux pour limiter sa dégradation) à base  
35 de méthylisobutylcétone (MIBC ou MIBK) et de butanol ou de dichlorométhane, pour la  
préparation d'HMF à partir de fructose ou de glucose a également été mise en œuvre

(WO2007/146636 ; Dumeisc et al., Green Chem., 2007, 9, 342-350). Il a également été proposé l'utilisation de solvants à haut point d'ébullition comme la N-méthylpyrrolidone (NMP) et d'un catalyseur acide (US2006/0142599). Dans ces procédés, la conversion du fructose et du glucose et la sélectivité en HMF sont élevées. Cependant, ces procédés nécessitent l'emploi de solvants pouvant être toxiques, nécessitant donc des purifications de l'HMF obtenu, et dont les températures d'ébullition sont élevées, ce qui fait de ces procédés des procédés complexes et coûteux.

On connaît également l'emploi d'un acide faible, tel que l'acide borique, associé à l'ajout de sel et à l'utilisation d'un solvant d'extraction tel que la méthylisobutylcétone. Les rendements en HMF à partir du fructose sont de 60% (Thomas S.Hansen et al., Green Chem., 2010, 13(1), 109-114).

La mise en œuvre de liquide ionique a également été proposée avec un catalyseur à base de lanthanide (Ståhlberg et al., Green Chem, 2010, 12(2), 321-325).

Enfin, on connaît de WO2009/076627, la préparation d'HMF par hydrolyse de son ester obtenu à partir du fructose dans une colonne comprenant une résine de type Amberlyst et en présence d'acide acétique. Cependant, il n'est pas décrit un procédé permettant d'obtenir directement l'HMF à partir du fructose.

Ainsi, afin d'augmenter la conversion en carbohydrate et la sélectivité en HMF des techniques de plus en plus complexes ont été développées.

La production d'HMF d'une façon sélective est complexe et sa purification est difficile en raison de l'instabilité de cette molécule. Il est également difficile d'obtenir l'HMF à bas coût. Pour ces différentes raisons il n'y a toujours pas de production d'HMF à l'échelle industrielle.

Il y a donc un intérêt à fournir un procédé de préparation d'HMF qui réponde aux inconvénients des procédés de l'état de la technique.

Un objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'HMF avantageux d'un point de vue industriel.

Un autre objectif de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'HMF avec une sélectivité et une conversion élevée.

Un autre objectif encore de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'HMF permettant de réduire, voire de supprimer, la formation de produits secondaires notamment de type humine.

Un objectif de l'invention est également de fournir un procédé mettant en œuvre des solvants non toxiques et pouvant facilement être éliminés et/ou recyclés, avec ou sans catalyseurs.

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

5 Tous ces objectifs sont remplis par l'invention qui concerne un procédé de préparation du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par réaction d'hexose dans l'eau et en présence d'acide carboxylique.

10 Selon l'invention, on entend par « hexose », outre des composés de formule chimique  $C_6H_{12}O_6$  cycliques tels que le glucose ou le fructose ou leurs mélanges, des dérivés d'hexoses et des produits comprenant des hexoses ou leurs dérivés. Les compositions comprenant des hexoses sont également visées par le procédé de l'invention.

On entend par « dérivés d'hexose », des composés comprenant dans leur structure au moins un motif d'hexose, ils peuvent notamment être obtenus par polymérisation  
15 d'hexoses. Les dérivés d'hexose selon l'invention sont notamment les polymères du glucose, notamment l'amidon, la cellulose ou contenant au moins un motif hexose, l'hémicellulose.

Selon l'invention, les produits comprenant des hexoses ou leurs dérivés peuvent être représentés par la biomasse lignocellulosique qui correspond à un assemblage de  
20 cellulose, d'hémicellulose et de lignine ; ou le papier, qui comprend de la cellulose, notamment le papier recyclé.

Les celluloses, hémicelluloses, biomasse lignocellulosique et papier peuvent être utilisés tels quels dans le procédé de l'invention. Ils peuvent être également pré-traités, notamment par hydrolyse plus ou moins poussée, avant d'être soumis à l'étape en  
25 présence d'acide carboxylique de l'invention.

De façon préférée, l'hexose est le fructose.

Les acides carboxyliques peuvent être des monoacides, des diacides ou des triacides. Ils sont notamment choisis parmi :

30 - les acides de formule  $R-COOH$  dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en  $C_1$  à  $C_5$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_3$ , éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes OH ;

- les acides de formule  $HOOC-L-COOH$  dans laquelle L représente une liaison ou une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en  $C_1$  à  $C_5$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_3$ ,  
35 éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes OH et/ou  $COOH$  ; ou

- leurs mélanges.

De préférence, l'acide carboxylique est l'acide formique, l'acide acétique, l'acide malique, l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide lactique, l'acide propionique, ou leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, l'acide est choisi parmi les acides de formule R-COOH dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub>, de préférence en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes OH, et leurs mélanges. De préférence, l'acide carboxylique est l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique ou leurs mélanges. De manière plus préférée, l'acide carboxylique est l'acide formique, l'acide acétique, l'acide lactique ou leurs mélanges.

De façon plus préférée, l'acide carboxylique est l'acide formique, l'acide acétique ou leur mélange. Ces deux acides présentent l'avantage d'être stables dans le milieu réactionnel et d'être facilement éliminés notamment par évaporation sous vide.

De façon avantageuse, lorsque l'acide carboxylique est l'acide formique, la conversion de l'hexose, e.g. fructose, de départ peut être totale. Il sera ainsi possible d'obtenir une composition d'acide formique riche en HMF qui pourra être directement utilisée, notamment pour la préparation de polymère, par exemple de polyamides ou de polyesters.

De façon avantageuse, lorsque l'acide carboxylique est l'acide acétique, la conversion de l'hexose, e.g. fructose, de départ et la purification de l'HMF obtenu est facilitée du fait de la volatilité de l'acide acétique. Il sera ainsi possible d'obtenir une composition d'acide acétique riche en HMF qui pourra être directement utilisée, notamment pour la préparation de polymère, par exemple de polyamides ou de polyesters ; ou de purifier cette solution pour obtenir l'HMF.

La présence de l'acide selon l'invention, en comparaison avec le même procédé mis en œuvre uniquement en présence d'eau, permet d'augmenter significativement la conversion de l'hexose, e.g. fructose, et la sélectivité en HMF.

L'homme du métier, selon qu'il préfère favoriser la conversion de l'hexose, e.g. fructose, ou la sélectivité en HMF ou avoir un bon compromis entre ces deux caractéristiques pourra déterminer la proportion et la nature de l'acide à intégrer au milieu réactionnel. La quantité d'acide ne doit pas être trop importante au risque d'augmenter la production de produits secondaires, notamment d'humine.

Les inventeurs ont mis en évidence que le contrôle de la concentration en acide permet de manière particulièrement avantageuse et surprenante d'obtenir un rendement et une

sélectivité en HMF importants. A faible concentration en acide, le rendement en HMF est très faible voire nul et à forte concentration en acide le rendement en HMF est faible et l'acide lévullinique est obtenu en tant que sous produit en quantités importantes.

Ainsi, de préférence la quantité d'acide est comprise entre 5 et 80 % en poids, notamment comprise entre 5 et 70 % en poids, plus préférentiellement entre 10 et 50 % en poids, par exemple 20 % ou 10 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.

Il a de plus été montré par les inventeurs que, de façon surprenante, les acides carboxyliques, et en particulier les acides formique et acétique, notamment l'acide acétique, permettaient de stabiliser l'HMF formé dans le milieu aqueux.

Ainsi l'HMF obtenu dans le milieu aqueux d'acide acétique après 3h à 150°C ne se dégrade qu'à hauteur de 25 % alors que dans un milieu acidifié au même pH (1,71) par ajout d'HCl, 60 % de l'HMF est dégradé.

Dans le procédé selon l'invention, l'eau est présente de préférence en une quantité entre 20 et 95 % en poids, de préférence entre 30 et 95 % en poids, par exemple entre 50 et 90 % en poids, par exemple 80 ou 90 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.

Dans le procédé de l'invention, la quantité d'hexose, e.g. fructose, dépend de sa solubilité dans le mélange d'eau et d'acide carboxylique. Elle est généralement comprise entre 0,5 et 35 %, de préférence entre 1 % et 30 %, notamment entre 0,5 et 25%, de préférence entre 1 et 15%, par exemple 1 %, par rapport au poids total eau + acide carboxylique.

Les inventeurs ont également montré que le pH pouvait avoir une influence sur la réaction. Ainsi, si le pH est trop acide, une quantité importante de sous-produits, notamment d'humine, peut se former.

De manière avantageuse, le pH du milieu réactionnel en début de réaction est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5. Il est par exemple de 1,7.

Le procédé selon l'invention peut être mené à une température comprise entre 100 et 200 °C, de préférence entre 120 et 180 °C, par exemple entre 150 et 180 °C.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre à pression atmosphérique ou sous pression d'un gaz inerte, par exemple l'hélium, jusqu'à une pression de 3,5 MPa (soit 35 bars).

Le procédé de l'invention peut avantageusement être mis en œuvre en présence d'un catalyseur acide hétérogène. De préférence, le catalyseur est choisi parmi l'acide tungstophosphorique, de préférence dispersé sur hydroxyde de niobium (NbOH); l'hydroxyde de niobium ; les zircons sulfatés ; les sels acides de césium de l'acide tungstophosphorique ( $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ); le dioxyde de titane ; les charbons sulfonés ; les charbons fonctionnalisés, par exemple par des groupements carboxyliques, par exemple suite à une oxydation, par exemple oxydation par de l'eau de javel ; ou leurs mélanges.

L'ajout de ces catalyseurs permet notamment de manière avantageuse d'augmenter la conversion en hexose, e.g. fructose, et la sélectivité en HMF.

De façon particulièrement préférée le catalyseur est un charbon sulfoné ou un charbon fonctionnalisé.

Lorsqu'il est présent, la quantité de catalyseur est de préférence comprise entre 2 et 100% en poids, de préférence entre 2 et 10 % en poids, par exemple 5 % en poids par rapport au poids d'hexose, e.g. fructose.

De manière avantageuse, le procédé de l'invention ne nécessite pas la mise en œuvre de solvant autre que l'eau. Ainsi et de préférence, le procédé de l'invention est mis en œuvre en l'absence de solvant organique.

Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en batch ou en continu. Il sera avantageusement mis en œuvre en continu. Si un catalyseur acide hétérogène est utilisé, le procédé sera avantageusement mis en œuvre en continu sur un lit fixe de catalyseur.

De façon avantageuse, le procédé de l'invention permet d'obtenir des conversions en hexose, notamment fructose, supérieures à 50 %, de préférence supérieures à 90 %.

De façon avantageuse, le procédé de l'invention permet d'obtenir une sélectivité en HMF supérieure à 50 %, de préférence supérieure à 75 %.

L'invention concerne également des solutions aqueuses d'acide carboxylique comprenant du HMF, de préférence comprenant de 0,1 à 10 % en poids d'HMF, par exemple de 0,3 à 6 % en poids d'HMF et pouvant comprendre de 0 à 5 % en poids d'hexose, e.g. fructose, par exemple de 0 à 0,5 % en poids d'hexose, e.g. fructose. Ces solutions sont susceptibles d'être obtenues par et grâce au procédé de l'invention.

Plus particulièrement l'invention concerne une solution aqueuse d'acide formique ou d'acide acétique comprenant du HMF, de préférence comprenant de 0,1 à 15 %, de

préférence e 0,1 à 10% en poids d'HMF et pouvant comprendre de 0 à 5 % en poids d'hexose, e.g. fructose. De préférence, cette solution ne comprend pas d'hexose, e.g. fructose, et peut être utilisée directement, notamment pour la préparation de polymères tels que les polyamides et les polyesters.

5

La figure 1 représente l'influence de la nature de l'acide carboxylique ajouté au milieu aqueux sur la conversion du fructose à 150°C (Ac = acide ; AcAc = acide acétique).

La figure 2 représente l'influence de la nature du catalyseur hétérogène ajouté à la solution aqueuse d'acide acétique sur la conversion du fructose et le rendement en HMF à 150°C.

10

La figure 3 représente l'influence de la teneur en acide acétique dans le milieu réactionnel aqueux sur la conversion du fructose en HMF en absence d'ajout de catalyseur hétérogène à 150°C (Rendt = rendement ; cata=catalyseur)

La figure 4 représente l'influence de la teneur en acide formique dans le milieu réactionnel aqueux sur la conversion du fructose en HMF en absence d'ajout de catalyseur hétérogène à 150°C.

15

La figure 5 représente l'influence de la teneur en acide acétique dans le milieu réactionnel aqueux sur la conversion du fructose en HMF en présence de 5 % d'hydroxyde de niobium à 150°C.

20

La figure 6 représente l'influence du pH sur la conversion du fructose en HMF à 150°C, ajusté finement dans le domaine des pH acides, par ajout d'HCl au milieu aqueux.

La figure 7 représente la conversion de l'HMF dans les milieux : eau pure (pH=6,7) ; 20 % acide acétique dans l'eau ; eau acidifiée par de l'HCl à un pH équivalent au milieu 20 % acide acétique dans l'eau (pH=1,71).

25

La figure 8 représente l'influence de la teneur en fructose dans le milieu réactionnel aqueux contenant 20 % d'acide acétique sur la conversion du fructose en HMF à 150°C.

La figure 9 représente l'influence de la température sur la conversion du fructose et le rendement en HMF dans le milieu réactionnel eau-acide acétique.

La figure 10 représente l'influence de la température sur la conversion du fructose et le rendement en HMF dans le milieu réactionnel eau-acide formique.

30

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

35



Exemple 1 : Influence de l'acide carboxylique

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 60 g de solution aqueuse, 0,6 g de fructose.

5 Les solutions aqueuses utilisées sont pures ou comprennent des acides carboxyliques. Les solutions aqueuses d'acide carboxylique ont les compositions suivantes :

- 12g d'acide lactique ajoutés à 48 g d'eau distillée ; ou
- 12g d'acide acétique ajoutés à 48 g d'eau distillée ; ou
- 12g d'acide formique ajoutés à 48 g d'eau distillée.

10

2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées à 150°C. Après 2h de réaction à 150°C l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C).

15

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 1. Les résultats montrent que l'ajout d'acide carboxylique permet d'augmenter la conversion du fructose et la sélectivité en HMF. Les résultats montrent également que la conversion du fructose est totale avec l'acide formique et que le meilleur compromis entre conversion et sélectivité en HMF est obtenu avec l'acide acétique.

20

Exemple 2 : Influence de l'ajout de catalyseurs acides hétérogènes

25

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 48 g d'eau distillée, 12 g d'acide acétique, 0,6 g de fructose, 30 mg de catalyseur. 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans le milieu réactionnel. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées à 150°C. Après 2h de réaction à 150°C l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. Le catalyseur est séparé par filtration. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C).

30

35

Le procédé a été mis en œuvre en l'absence de catalyseur et en présence de différents catalyseurs, à savoir la zircone tungstée (ZrW), les sels acides de césium de l'acide tungstophosphorique ( $\text{Cs}_2\text{H} : \text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ ), le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), le charbon sulfoné (C/Sulfoné), l'hydroxyde de niobium ( $\text{NbOH}$ ) et le charbon fonctionnalisé par des groupes carboxyliques suite à une oxydation par l'eau de javel.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 2. Les résultats montrent que l'ajout de catalyseur permet d'augmenter la conversion du fructose. Les résultats montrent notamment que le meilleur compromis entre conversion et sélectivité en HMF est obtenu avec le charbon sulfoné ou le charbon fonctionnalisé.

### Exemple 3 : Influence de la teneur en acide carboxylique

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 60 g d'eau distillée ou 60 g d'une solution aqueuse pouvant contenir 5%, 10 %, 20 %, 30%, 50 % en poids d'acide carboxylique ou 60 g d'acide carboxylique pur et 0,6 g de fructose. 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées à 150 °C. Après 2h de réaction à 150 °C, l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

Le procédé a été mis en œuvre avec de l'acide carboxylique en différentes proportions à savoir 5%, 10 %, 20 %, 30% et 50 % en poids du milieu réactionnel aqueux comprenant le fructose et sans acide carboxylique. Le procédé a également été mis en œuvre avec un milieu réactionnel comprenant uniquement l'acide carboxylique et le fructose.

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3 et à la figure 4 pour montrer respectivement l'influence de la teneur en acides acétique et formique. Les résultats montrent que pour des quantités élevées d'acide carboxylique, la conversion en fructose augmente, mais la sélectivité en HMF décroît. Ainsi, lorsque la réaction est mise en œuvre avec 100 % d'acide carboxylique, une quantité très faible d'HMF est obtenue.

Le meilleur compromis entre conversion du fructose et sélectivité en HMF est obtenu pour 20 % d'acide carboxylique pour l'acide acétique et 10% pour l'acide formique.

Le même procédé a été mis en œuvre avec 5 % d'hydroxyde de niobium par rapport à la quantité de fructose. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 5. Les résultats montrent que pour des quantités élevées d'acide carboxylique, la conversion en fructose augmente, mais la sélectivité en HMF décroît. Ainsi, lorsque la réaction est mise en œuvre avec plus de 80 % d'acide carboxylique, une quantité faible d'HMF est obtenue. Le meilleur compromis entre conversion du fructose et sélectivité en HMF est obtenu pour 20 % d'acide acétique.

#### Exemple 4 : Influence du pH du milieu réactionnel de départ

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 60 g d'eau distillée auxquels sont ajoutés de l'HCl pour finement ajuster le pH entre 3 et 1 et 0,6 g de fructose. 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées à 150°C. Après 2h de réaction à 150°C, l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

L'influence du pH en début de réaction a été étudiée. Pour cela, le pH du milieu réactionnel de départ a été ajusté par ajout d'HCl.

Les résultats sont présentés à la figure 6. Les résultats montrent qu'à pH faible la conversion en fructose augmente, mais la sélectivité en HMF diminue. Les résultats montrent qu'un bon compromis entre conversion en fructose et sélectivité en HMF est obtenu dans une plage de pH comprise entre 1,5 et 2,15, notamment à un pH de 1,71 correspondant à un milieu comprenant 20 % d'acide acétique.

#### Exemple 5 : Stabilité de l'HMF

L'étude de la stabilité de l'HMF à 150°C en fonction de la composition du milieu aqueux est étudiée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 60 g d'eau distillée ou 60 g d'eau distillée ajustée au pH 1,71 par ajout d'HCl ou 48 g d'eau distillée additionnées de 12 g d'acide acétique. A ces solutions aqueuses est ajouté 0,6 g de fructose. 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées à 150°C. Des prélèvements du milieu réaction sont effectués en début de réaction, puis chaque

heure, pour analyse. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

La stabilité de l'HMF a été étudiée dans l'eau, dans un milieu aqueux comprenant 20 % d'acide acétique et dans une eau acidifiée par de l'HCl à un pH équivalent à celui de la solution aqueuse d'acide acétique 20 % (c'est à dire à un pH de 1,71).

Les résultats sont présentés à la figure 7 et montrent le pourcentage d'HMF converti en fonction du temps.

Les résultats montrent une stabilisation de l'HMF dans le milieu aqueux d'acide acétique par rapport au milieu aqueux acidifié par l'acide minéral HCl. Les résultats montrent ainsi que l'utilisation d'acide carboxylique pour la préparation d'HMF permet d'obtenir une conversion des hexoses et un rendement en fructose élevés tout en stabilisant l'HMF obtenu.

Exemple 6 : Influence de la teneur en fructose dans le milieu réactionnel de départ.

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 48 g d'eau distillée et 12 g d'acide acétique auxquels sont ajoutés 0,6 g de fructose (1 %) ou 3 g de fructose (5 %) ou 6 g de fructose (10 %) ou 9 g de fructose (15 %) ou 18 g de fructose (30%) . La réaction a également été menée avec 48 g d'eau distillée et 0,48 g d'acide acétique (1%) auxquels est ajouté 18 g de fructose (30%). 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques réglées à 150°C. Après 2h de réaction à 150°C, l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

Les résultats sont présentés sur la figure 8. Les résultats montrent que la conversion du fructose et le rendement en HMF dépendent peu de la concentration en fructose. Les résultats montrent que le rendement en HMF obtenu à partir d'une solution concentrée en fructose, notamment 15 %, atteint 40%, valeur proche du rendement obtenu à partir d'une solution à 1 % en fructose. La concentration en fructose est limitée par la solubilité du fructose dans la solution aqueuse d'acide carboxylique.

Exemple 7: Influence de la température sur la production d'HMF en milieu eau-acide acétique

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 48 g d'eau distillée auxquels sont ajoutés 12 g d'acide acétique et 0,6 g de fructose (1 %). 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées. Les températures suivantes sont étudiées : 100 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C. Après 2h de réaction, l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

Les résultats sont présentés sur la figure 9. Les résultats montrent que la conversion du fructose et le rendement en HMF sont faibles aux températures de réaction de 100 °C et 120 °C. La figure 9 montre une augmentation de la conversion en fructose et du rendement en HMF avec l'augmentation de température. Le meilleur compromis entre la conversion en fructose et le rendement en HMF est obtenu à la température de 150 °C. On observe aussi qu'à la température de 180 °C, la conversion du fructose est totale et le rendement molaire en HMF atteint 54 %.

Exemple 8 : Influence de la température sur la production d'HMF en milieu eau-acide formique

La synthèse de l'HMF est réalisée dans un autoclave de 100ml. Les quantités suivantes sont introduites dans le réacteur : 48 g d'eau distillée auxquels sont ajoutés 12 g d'acide formique et 0,6 g de fructose (1 %). 2 MPa (20 bars) d'hélium sont introduits dans l'autoclave. Le milieu réactionnel est agité au moyen d'un agitateur magnétique. Le milieu réactionnel est porté à la température de réaction au moyen de résistances électriques régulées. Les températures suivantes sont étudiées : 100 °C, 120 °C, 150 °C, 180 °C. Après 2h de réaction, l'autoclave est refroidi au moyen d'un bain de glace. La conversion du fructose et le rendement molaire en HMF sont déterminés par analyse HPLC-RID (colonne : COREGEL 87C ).

Les résultats sont présentés sur la figure 10. Les résultats montrent que la conversion du fructose et le rendement en HMF sont faibles à la température de réaction de 100 °C. La figure 10 montre une augmentation de la conversion en fructose et du rendement en HMF avec l'augmentation de température jusqu'à 150 °C, température à laquelle la conversion est totale. A la température de réaction de 180 °C, la conversion du fructose est totale

mais le rendement molaire en HMF est faible, 10 %. Le rendement le plus élevé en HMF, 54 %, est obtenu à conversion totale du fructose, à la température de réaction de 150 °C.

REVENDICATIONS

- 5 1.- Procédé de préparation de 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par réaction d'hexose dans l'eau et en présence d'acide carboxylique, l'acide carboxylique étant présent en une quantité de 5 à 70 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, pour lequel l'acide est choisi parmi :
- 10 - les acides de formule  $R\text{-COOH}$  dans laquelle R représente un atome d'hydrogène ou une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, en  $C_1$  à  $C_5$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_3$ , éventuellement substituée par un ou plusieurs groupes OH ;
- leurs mélanges.
- 15 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, pour lequel l'hexose est le fructose, le glucose, les dérivés des hexoses tels que la cellulose, l'hémicellulose ou l'amidon ou les composés comprenant de tels dérivés tels que la biomasse lignocellulosique, le papier.
- 4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, pour lequel l'hexose est le fructose.
- 20 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, pour lequel l'acide est l'acide formique, l'acide acétique, l'acide lactique l'acide propionique ou leurs mélanges.
- 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, pour lequel l'acide est
- 25 l'acide formique, l'acide acétique ou leur mélange.
- 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, pour lequel l'acide carboxylique est présent en une quantité de 10 à 50% en poids, par exemple 20 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.
- 30 8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour lequel l'eau est présente en une quantité de 30 à 95% en poids, par exemple de 50 à 90 %, par exemple 80 ou 90 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.
- 35 9.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, lequel est mis en œuvre en présence d'un catalyseur acide hétérogène.

- 10.- Procédé selon la revendication 9, pour lequel le catalyseur acide est choisi parmi l'acide tungstophosphorique, de préférence dispersé sur hydroxyde de niobium ; l'hydroxyde de niobium ; les zircons sulfatés ; les sels acides de césium de l'acide tungstophosphorique ; le dioxyde de titane ; les charbons sulfonés ; les charbons fonctionnalisés, par exemple les charbons fonctionnalisés par des groupes carboxyliques ; ou leurs mélanges.
- 11.- Procédé selon la revendication 9 ou 10, pour lequel la quantité de catalyseur est comprise entre 2 et 100 % en poids par rapport au poids d'hexose, de préférence entre 2 et 10% en poids, par exemple 5 % en poids par rapport au poids d'hexose.
- 12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour lequel la quantité d'hexose est comprise entre 0.5 % et 30 %, de préférence entre 1 % et 15 %, par exemple 1 % en poids par rapport au poids total eau + acide carboxylique.
- 13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, pour lequel le pH en début de réaction est compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5, par exemple 1,7.
- 14.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, mené à une température comprise entre 100 et 200 °C, de préférence entre 120 et 180 °C, par exemple entre 150 et 180 °C.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, mené en l'absence de solvant organique.
- 16.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, mené en continu.
- 17.- Solution d'acide carboxylique comprenant du HMF susceptible d'être obtenue par le procédé des revendications 1 à 16, de préférence comprenant de 0,1 à 15 % en poids d'HMF.



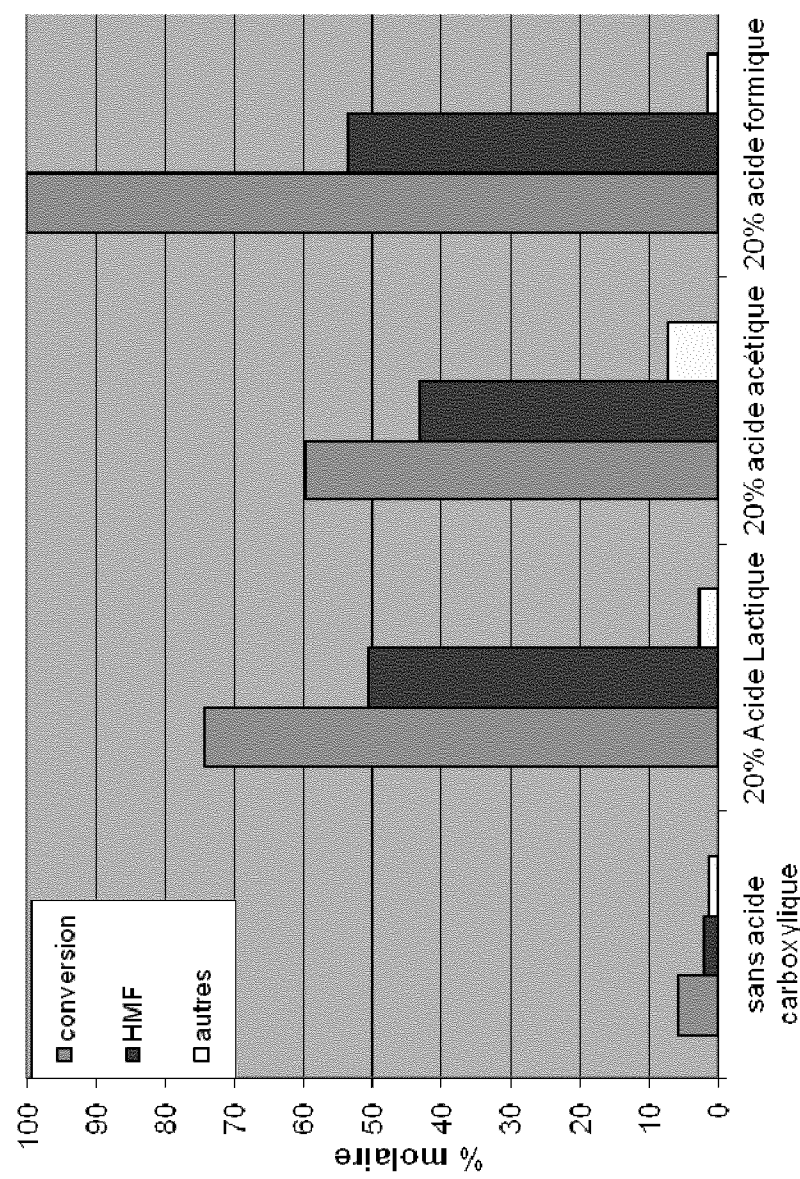


Fig. 1



Fig. 2

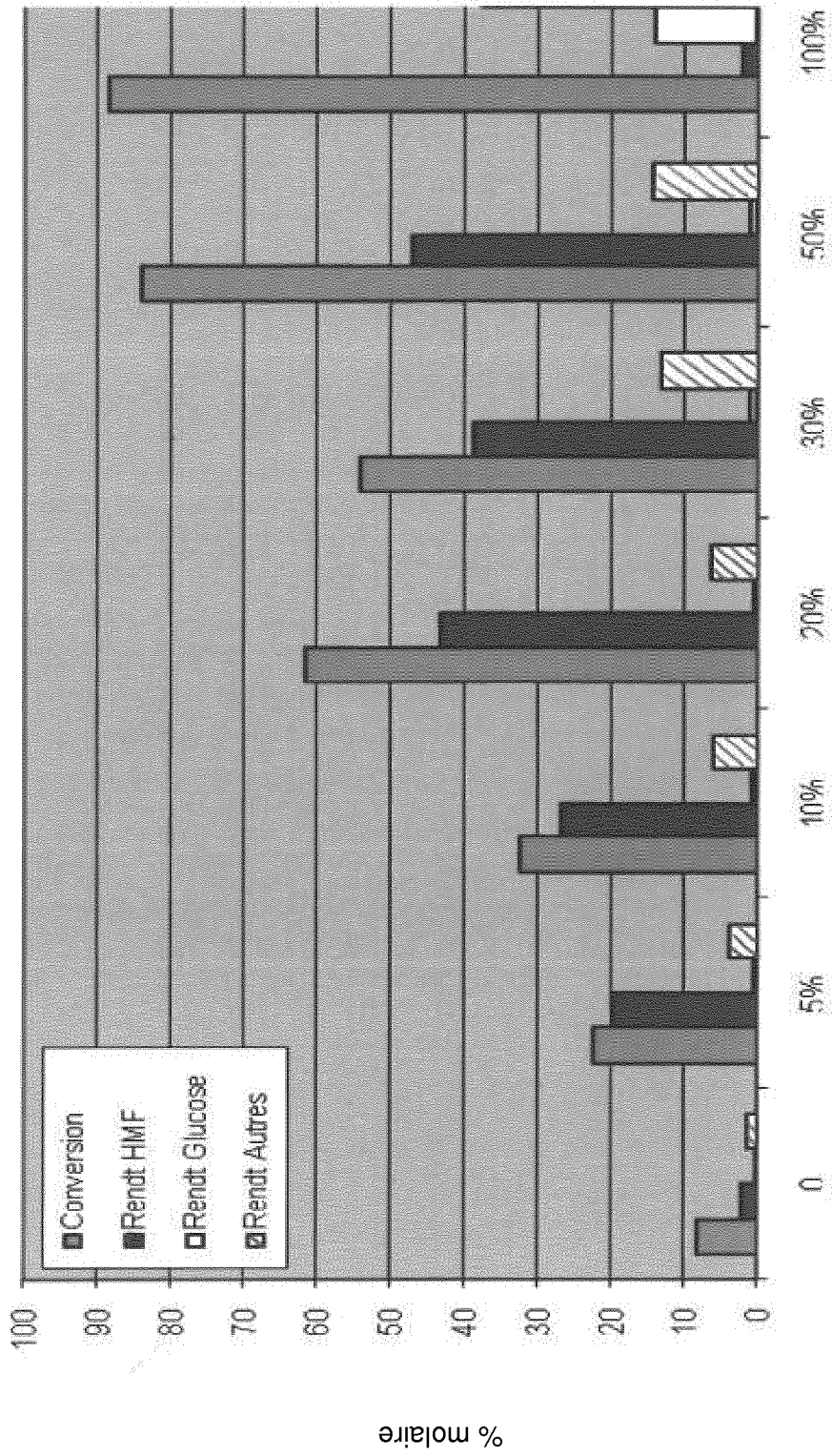


Fig. 3

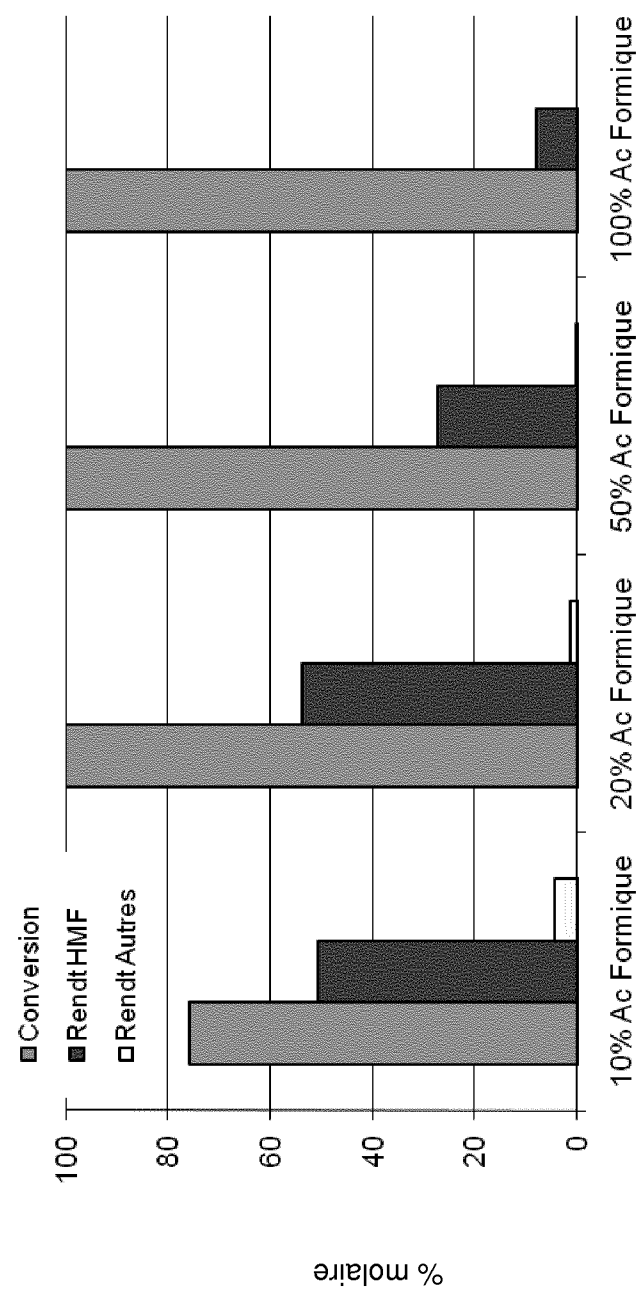


Fig. 4

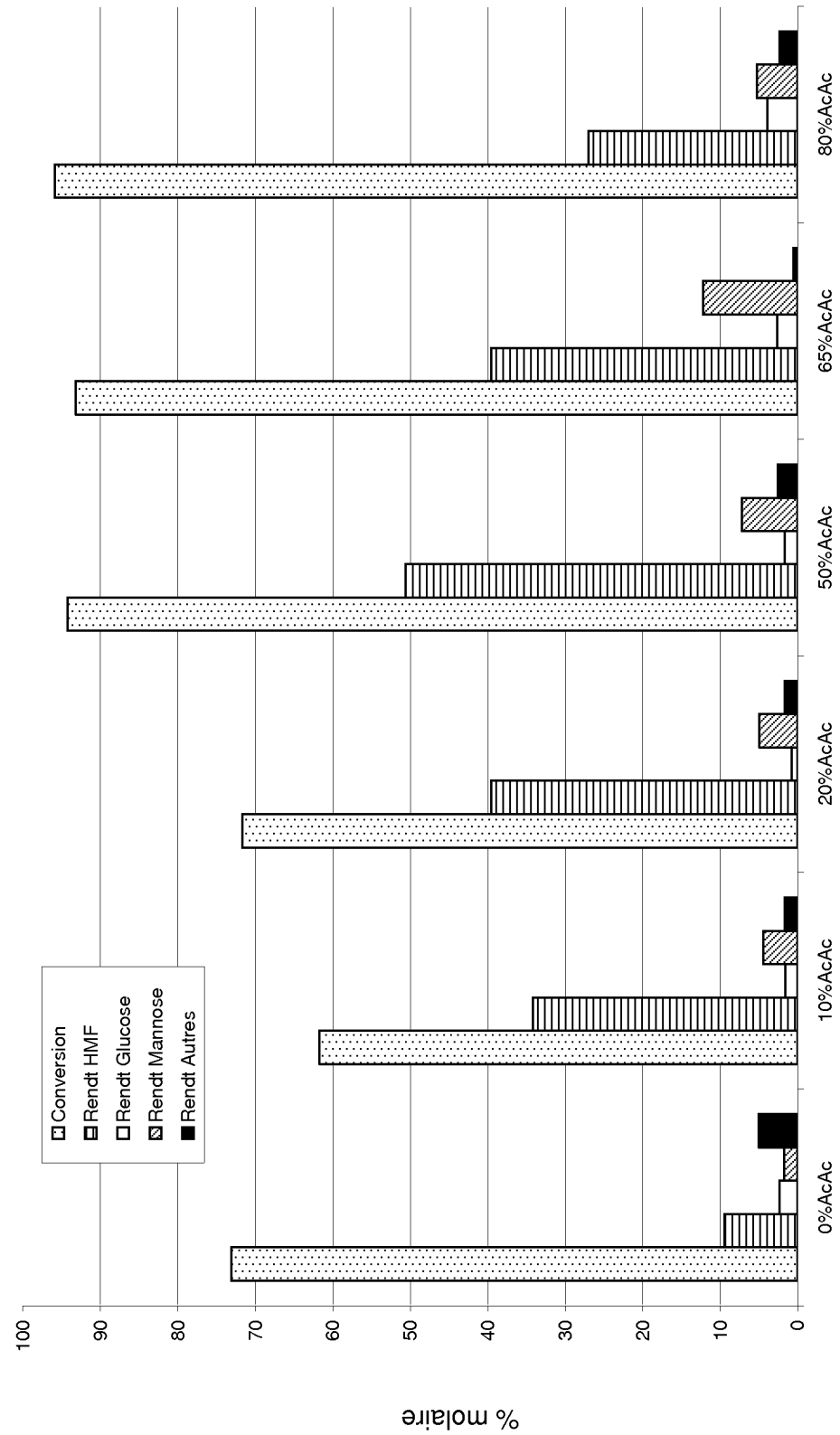


Fig. 5

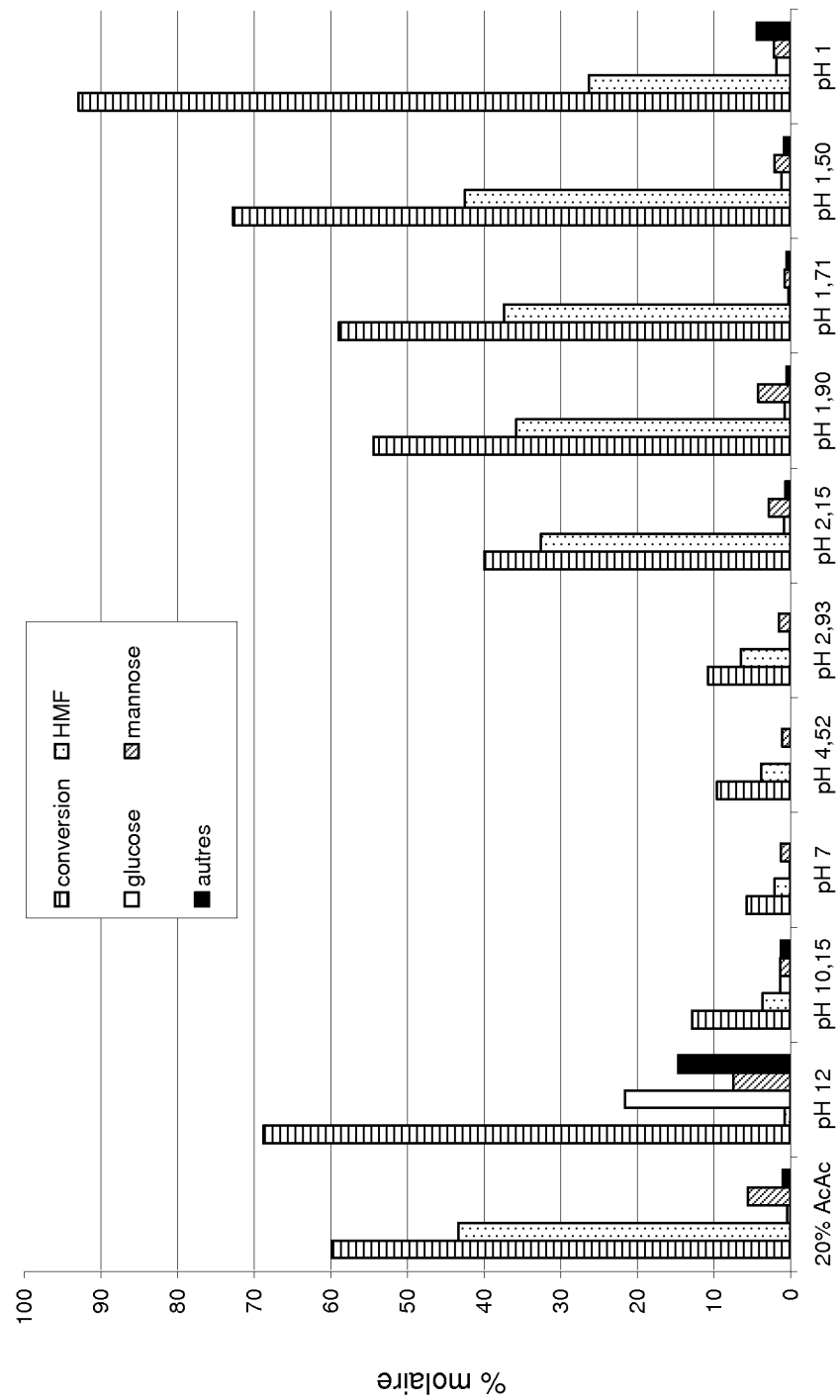


Fig. 6

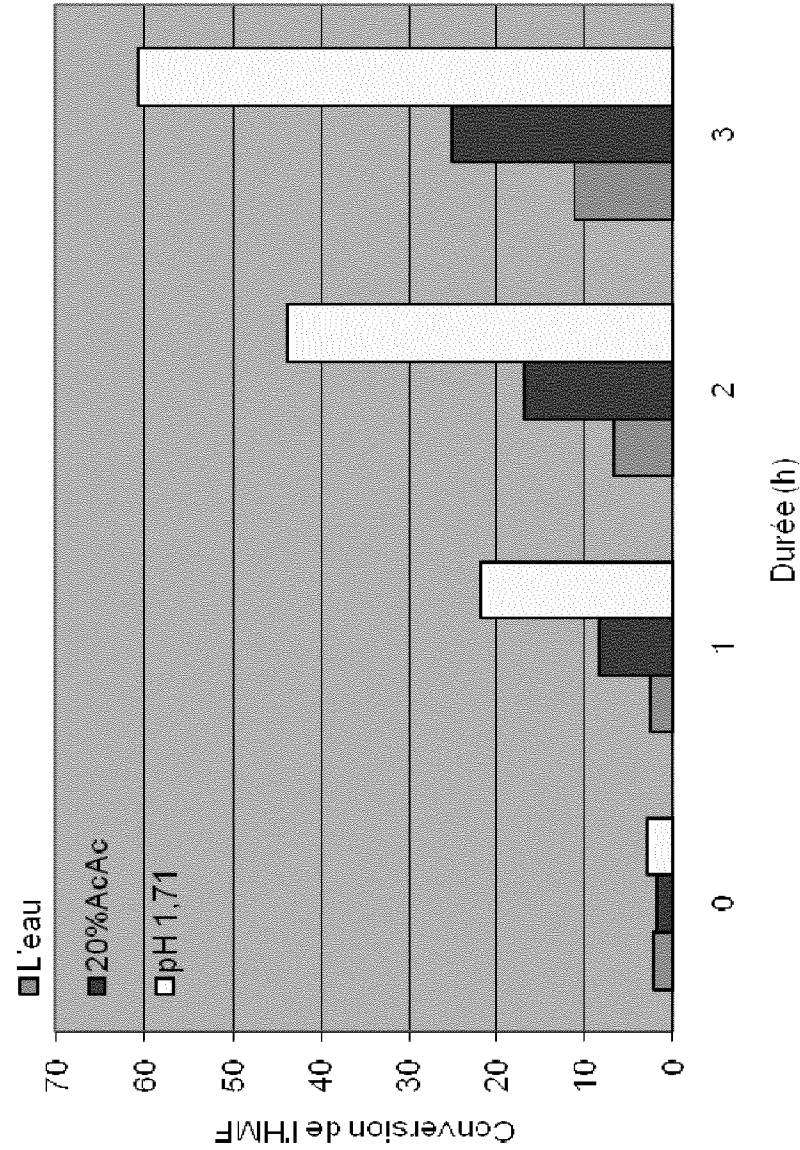


Fig. 7

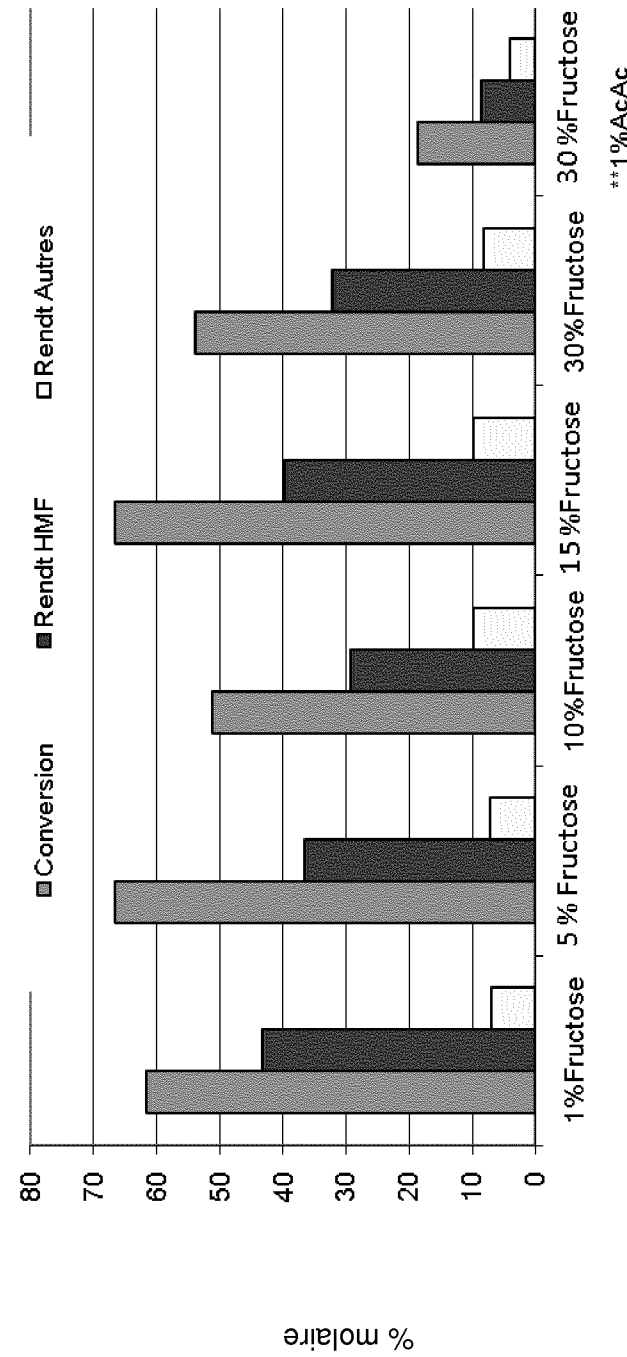


Fig.8



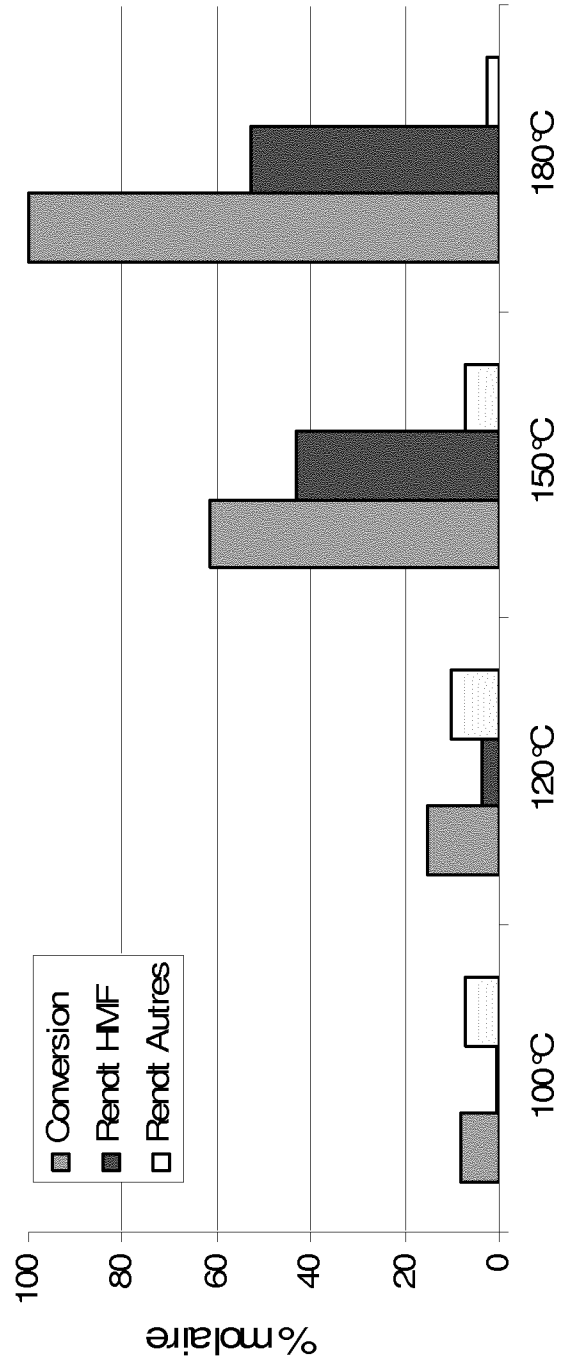


Fig. 9

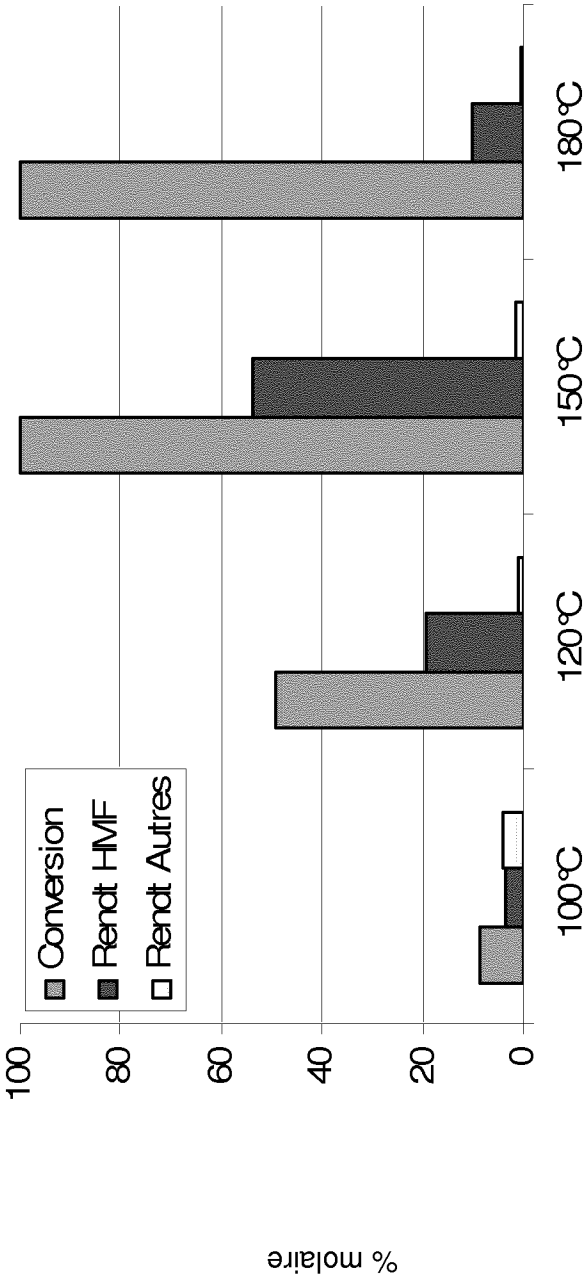


Fig.10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/059193

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07D307/48  
ADD.

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

## B. FIELDS SEARCHED

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

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

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

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ANTAL M. J. ET AL.: "Mechanism and formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose", CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 199, 1990, pages 91-109, XP002657310, cited in the application	1-8,12,15,17
Y	page 106; table III	9-11,13,14,16
X	----- GB 600 871 A (WALTER NORMAN HAWORTH; LESLIE FREDERICK WIGGINS) 21 April 1948 (1948-04-21)	1-3,7,8,13-15,17
Y	examples 4, 6, 7, 9 ----- -/--	4-6,9-12,16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 June 2012

Date of mailing of the international search report

28/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Lécaillon, Jennifer

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/059193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 929 823 A (GARBER JOHN D ET AL) 22 March 1960 (1960-03-22)	1,2,7,8, 15-17
Y	examples I, II and IV claim 4	3-6,9-14
	-----	
X	EP 0 230 250 A2 (SUEDEDEUTSCHE ZUCKER AG [DE]) 29 July 1987 (1987-07-29)	1-4,7,8, 14,15,17
Y	example 1	5,6, 9-13,16
	-----	
X	CN 101 381 351 A (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN]) 11 March 2009 (2009-03-11)	1-3,5-8, 14,15,17
Y	claim 1; examples 1,3	4,9-13, 16
	& CN 101 381 351 K1 (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN]) 11 March 2009 (2009-03-11)	
	-----	
X	HAWORTH W. N. AND JONES W. G. M.: "The Conversion of Sucrose into Furan Compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and Some Derivatives", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1944, pages 667-670, XP009151383,	1,2,7,8, 12,14, 15,17
Y	table II	3-6, 9-11,13, 16
	-----	
Y	CHAREONLIMKUN A ET AL: "Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts", FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, vol. 89, no. 10, 1 October 2010 (2010-10-01), pages 2873-2880, XP027136755, ISSN: 0016-2361 [retrieved on 2010-03-17]	9-11
A	the whole document	1-8, 12-17
	-----	
	-/--	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2012/059193

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SHIMIZU K I ET AL: "Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 14, 25 August 2009 (2009-08-25), pages 1849-1853, XP026470071, ISSN: 1566-7367, DOI: 10.1016/J.CATCOM.2009.06.012 [retrieved on 2009-06-18]	9-11
A	Le document entier et en particulier le tableau 1	1-8, 12-17
Y	----- CARNITI P ET AL: "Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, vol. 118, no. 3-4, 15 December 2006 (2006-12-15), pages 373-378, XP025116925, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2006.07.024 [retrieved on 2006-12-15]	9-11
A	the whole document	1-8, 12-17
A	----- WO 2007/146636 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND [US]; DUMESIC JAMES A [US]; ROMAN-LESHKOV Y) 21 December 2007 (2007-12-21) cited in the application the whole document -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059193

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 600871	A	21-04-1948	NONE	
US 2929823	A	22-03-1960	NONE	
EP 0230250	A2	29-07-1987	DE 3601281 A1	23-07-1987
			EP 0230250 A2	29-07-1987
			US 4740605 A	26-04-1988
CN 101381351	A	11-03-2009	NONE	
WO 2007146636	A1	21-12-2007	CA 2653706 A1	21-12-2007
			EP 2032550 A1	11-03-2009
			US 2008033188 A1	07-02-2008
			WO 2007146636 A1	21-12-2007

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°  
PCT/EP2012/059193

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
INV. C07D307/48  
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
C07D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, EMBASE, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ANTAL M. J. ET AL.: "Mechanism and formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde from D-fructose and sucrose", CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 199, 1990, pages 91-109, XP002657310, cité dans la demande	1-8,12, 15,17
Y	page 106; tableau III	9-11,13, 14,16
X	----- GB 600 871 A (WALTER NORMAN HAWORTH; LESLIE FREDERICK WIGGINS) 21 avril 1948 (1948-04-21)	1-3,7,8, 13-15,17
Y	exemples 4, 6, 7, 9 ----- -/--	4-6, 9-12,16

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 juin 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/06/2012

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

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

Fonctionnaire autorisé

Lécaillon, Jennifer

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/059193

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2 929 823 A (GARBER JOHN D ET AL) 22 mars 1960 (1960-03-22)	1,2,7,8, 15-17
Y	exemples I, II and IV revendication 4	3-6,9-14
	-----	
X	EP 0 230 250 A2 (SUEDDEUTSCHE ZUCKER AG [DE]) 29 juillet 1987 (1987-07-29)	1-4,7,8, 14,15,17
Y	exemple 1	5,6, 9-13,16
	-----	
X	CN 101 381 351 A (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN]) 11 mars 2009 (2009-03-11)	1-3,5-8, 14,15,17
Y	revendication 1; exemples 1,3	4,9-13, 16
	& CN 101 381 351 K1 (UNIV SOUTH CHINA TECH [CN]) 11 mars 2009 (2009-03-11)	
	-----	
X	HAWORTH W. N. AND JONES W. G. M.: "The Conversion of Sucrose into Furan Compounds. Part I. 5-Hydroxymethylfurfuraldehyde and Some Derivatives", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, 1944, pages 667-670, XP009151383,	1,2,7,8, 12,14, 15,17
Y	tableau II	3-6, 9-11,13, 16
	-----	
Y	CHAREONLIMKUN A ET AL: "Reactions of C5 and C6-sugars, cellulose, and lignocellulose under hot compressed water (HCW) in the presence of heterogeneous acid catalysts", FUEL, IPC SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS, GUILDFORD, GB, vol. 89, no. 10, 1 octobre 2010 (2010-10-01), pages 2873-2880, XP027136755, ISSN: 0016-2361 [extrait le 2010-03-17]	9-11
A	le document en entier	1-8, 12-17
	-----	
	-/--	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/059193

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	SHIMIZU K I ET AL: "Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods", CATALYSIS COMMUNICATIONS, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 10, no. 14, 25 août 2009 (2009-08-25), pages 1849-1853, XP026470071, ISSN: 1566-7367, DOI: 10.1016/J.CATCOM.2009.06.012 [extrait le 2009-06-18]	9-11
A	Le document entier et en particulier le tableau 1	1-8, 12-17
Y	----- CARNITI P ET AL: "Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction", CATALYSIS TODAY, ELSEVIER, NL, vol. 118, no. 3-4, 15 décembre 2006 (2006-12-15), pages 373-378, XP025116925, ISSN: 0920-5861, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2006.07.024 [extrait le 2006-12-15]	9-11
A	le document en entier	1-8, 12-17
A	----- WO 2007/146636 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND [US]; DUMESIC JAMES A [US]; ROMAN-LESHKOV Y) 21 décembre 2007 (2007-12-21) cité dans la demande le document en entier -----	1-17

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/059193

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 600871	A	21-04-1948	AUCUN	
-----				
US 2929823	A	22-03-1960	AUCUN	
-----				
EP 0230250	A2	29-07-1987	DE 3601281 A1	23-07-1987
			EP 0230250 A2	29-07-1987
			US 4740605 A	26-04-1988
-----				
CN 101381351	A	11-03-2009	AUCUN	
-----				
WO 2007146636	A1	21-12-2007	CA 2653706 A1	21-12-2007
			EP 2032550 A1	11-03-2009
			US 2008033188 A1	07-02-2008
			WO 2007146636 A1	21-12-2007
-----				