

(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
26 mai 2017 (26.05.2017)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2017/084907 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/132 (2006.01) C07C 31/20 (2006.01)
C07C 31/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/076882

(22) Date de dépôt international :
7 novembre 2016 (07.11.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1561053 17 novembre 2015 (17.11.2015) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR]; 1
& 4 avenue du Bois-Préau, 92852 Rueil-malmaison (FR).

(72) Inventeurs : BRULE, Emilie; 15, rue Antoine Lumière,
69008 Lyon (FR). GIRARD, Etienne; 57 avenue Jean Jau-
rès, 69007 Lyon (FR). BONDUELLE, Audrey; 0016 All
Des Erables, 69340 Francheville (FR). CABIAC, Aman-
dine; 0023 Rue Leon Gambetta, 69700 Givors (FR). DEL-
CROIX, Damien; 13 rue des Sources, 38550 St Maurice L
Exil (FR). JACQUIN, Marc; 0049 Rue Auguste Comte,
69002 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, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

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

Publiée :

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

(54) Title : PROCESS FOR CONVERTING A FEEDSTOCK COMPRISING A LIGNOCELLULOSIC BIOMASS USING A POLYOXOMETALATE SALT COMPRISING NICKEL AND TUNGSTEN OR NICKEL AND MOLYBDENUM

(54) Titre : PROCEDE DE TRANSFORMATION D'UNE CHARGE COMPRENANT UNE BIOMASSE LIGNOCELLULO-
SIQUE UTILISANT UN SEL DE POLYOXOMETALLATES COMPRENANT DU NICKEL ET DU TUNGSTENE OU DU NI-
CKEL ET DU MOLYBDENE

(57) Abstract : The invention relates to a process for converting a feedstock chosen from lignocellulosic biomass and carbohydrates, alone or as a mixture, into mono- or polyoxygenated compounds, in which the feedstock is brought into contact with a catalyst comprising one or more polyoxometalate salts comprising nickel and tungsten or nickel and molybdenum and in the presence of at least one solvent, said solvent being water alone or in a mixture with at least one other solvent, under a reducing atmosphere, and at a temperature of between 50°C and 300°C, and at a pressure of between 0.5 MPa and 20 MPa.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hy-
drates de carbone, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel la charge est mise en contact avec un ca-
talyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates comprenant du nickel et du tungstène ou du nickel et du molybdène
et en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant, sous atmo-
sphère réductrice, et à une température comprise entre 50°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa.



WO 2017/084907 A1

**PROCEDE DE TRANSFORMATION D'UNE CHARGE COMPRENANT UNE BIOMASSE
LIGNOCELLULOSIQUE UTILISANT UN SEL DE POLYOXOMETALLATES
COMPRENANT DU NICKEL ET DU TUNGSTENE OU DU NICKEL ET DU MOLYBDENE**

ART ANTERIEUR

- 5 Depuis quelques années, il existe un vif regain d'intérêt pour l'incorporation de produits d'origine renouvelable au sein des filières carburant et chimie, en complément ou en substitution des produits d'origine fossile. Une voie possible est la conversion de la cellulose contenue dans la biomasse lignocellulosique en produits ou intermédiaires chimiques, comme des produits contenant de une à six fonctions hydroxyles que sont le n-propanol, 10 l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, le 1,2-butanediol, le 1,4-butanediol ou le 1,2-hexanediol.

Le terme biomasse lignocellulosique (BLC) ou lignocellulose englobe plusieurs constituants présents en quantités variables selon son origine : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. L'hémicellulose et la cellulose constituent la partie hydrate de carbone de la lignocellulose.

- 15 Ce sont des polymères de sucres (pentoses et hexoses). La lignine est une macromolécule riche en motifs phénoliques. Par biomasse lignocellulosique, on entend par exemple les produits issus de l'exploitation forestière et les sous-produits issus de l'agriculture comme la paille ainsi que certains végétaux dédiés, à haut rendement agricole, comme le miscanthus ou le peuplier.

- 20 La production de produits chimiques à partir de biomasse lignocellulosique permet à la fois de réduire la dépendance énergétique vis-à-vis du pétrole et de préserver l'environnement à travers la diminution des émissions de gaz à effet de serre sans utiliser de ressources destinées aux usages alimentaires.

- 25 La transformation directe d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, en produits ou intermédiaires chimiques, notamment mono- ou polyoxygénés est une voie particulièrement intéressante. Par transformation directe, on entend la transformation en une étape de ladite charge, éventuellement prétraitée, vers des produits valorisables mono- ou polyoxygénés.

La valorisation de la biomasse lignocellulosique ou de la cellulose contenue dans la biomasse par l'utilisation de différents catalyseurs ou combinaison de catalyseurs est largement décrite dans la littérature.

Par exemple, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes comme les charbons actifs sur lesquels est déposé du nickel a été décrite pour la transformation de la biomasse lignocellulosique ou de la cellulose dans la demande de brevet WO2013/015990. L'effluent récupéré est composé de composés polyoxygénés solubles dans le milieu réactionnel comme l'éthylène glycol et le propylène glycol, ainsi que de résidus solides comme la cellulose non convertie et la lignine de la lignocellulose. Une étape supplémentaire difficile de séparation entre les résidus solides de conversion de la charge et le catalyseur hétérogène est nécessaire pour récupérer et recycler le catalyseur.

Des catalyseurs homogènes de la famille des chlorures métalliques AlCl_3 ou FeCl_3 , solubles dans le milieu réactionnel, ont été décrits par Zhuang, Molecules 2010, 15, 5258 pour éviter cette étape de séparation de solides, mais leur utilisation en milieu hydrothermal à une température de 200°C sous pression autogène engendre systématiquement des produits de condensation non valorisables que l'on appelle humines et qui précipitent dans le milieu réactionnel.

De manière inattendue, la demanderesse a découvert que la mise en contact d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou mélange, avec au moins un sel de polyoxométallate comprenant du nickel et un métal M choisi parmi le tungstène et le molybdène, tel que revendiqué comme catalyseur homogène, dans des conditions opératoires spécifiques, permettait d'obtenir sélectivement des produits valorisables mono- ou polyoxygénés, et en particulier les glycols et l'éthylène glycol, sans formation d'humines et sans étape de séparation supplémentaire entre les solides résiduels en fin de réaction que peuvent être un catalyseur hétérogène, les humines, la lignine et/ou la cellulose non convertie.

RESUME DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention est donc de fournir un procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel ladite charge est mise en contact avec un catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates

comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 50°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa, dans lequel,

- 5 ledit ou lesdits sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, répondent à la formule générale (I)



dans laquelle

- 10 • Ni est le nickel et peut être en position de substitution du tungstène ou du molybdène ou en position de cation C,
- M est le tungstène ou le molybdène,
- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène,
- A est choisi parmi le phosphore, le silicium, le bore, le germanium, l'arsenic,
- 15 • M' est un élément métallique autre que le nickel et le tungstène lorsque M est le tungstène et M' est un élément métallique autre que le nickel et le molybdène lorsque M est le molybdène, ledit élément métallique étant choisi de préférence parmi le molybdène, le tungstène, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre,
- 20 • C est un cation organique ou inorganique choisi parmi les protons, les ammoniums, les phosphoniums, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition des groupes 3 à 14 de la classification périodique,
- x est compris entre 1 et 20,
- y est compris entre 4 et 80,
- 25 • a est supérieur ou égal à 0,
- m est supérieur ou égal à 0,
- z est compris entre 20 et 400,
- h est compris entre 0 et 20,
- n est compris entre 0 et 200,
- 30 • c est supérieur ou égal à 0,
- c, a, m, h, x, y, z et n sont des nombres entiers ou décimaux lorsque la stœchiométrie et la neutralité du sel l'imposent.

Un avantage de l'invention est de fournir un procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, permettant l'obtention directe de produits valorisables mono- ou polyoxygénés tout en limitant la formation de produits non valorisables tels que les humines solubles et non solubles, c'est à dire des produits de poids moléculaire important issus de condensations non désirées de sucres et de leurs dérivés.

Un autre avantage de la présente invention réside dans l'utilisation d'un catalyseur homogène spécifique présentant l'avantage d'éviter la mise en œuvre d'une étape de séparation supplémentaire entre les solides résiduels en fin de réaction que peuvent être un catalyseur hétérogène, les humines, la lignine et/ou la cellulose non convertie.

Un autre avantage de l'invention est de fournir un procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés permettant l'obtention d'une très bonne sélectivité en glycols parmi tous les produits valorisables mono- ou polyoxygénés.

Un autre avantage de l'invention de fournir un procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés permettant l'obtention d'une très bonne sélectivité en éthylène glycol parmi tous les produits valorisables mono- ou polyoxygénés.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La charge

La charge traitée dans le procédé selon l'invention est une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, les hydrates de carbone étant choisis de préférence parmi les polysaccharides, les oligosaccharides et les monosaccharides, seuls ou en mélange.

Par polysaccharides, nous entendons un ou plusieurs composés contenant au moins 10 sous-unités d'oses liées de façon covalente.

Les polysaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis parmi l'amidon, l'inuline, la cellulose et l'hémicellulose seul ou en mélange.

Par oligosaccharides, nous entendons un ou plusieurs composés contenant de deux à dix sous-unités d'oses liées de façon covalente.

Par oligosaccharide, on désigne plus particulièrement, d'une part un hydrate de carbone ayant pour formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ ou $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ où n est un entier supérieur à 1, obtenu par
5 hydrolyse partielle de l'amidon, l'inuline, la biomasse lignocellulosique, la cellulose et l'hémicellulose, et d'autre part un hydrate de carbone dit mixte ayant pour composition $(C_6H_{10}O_5)_m(C_5H_8O_4)_n$, $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1})(C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})$ où m et n sont des entiers supérieurs ou égaux à 1.

Les oligosaccharides sont de préférence choisis parmi les oligomères de pentoses et/ou
10 d'hexoses avec un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose et de l'hémicellulose. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse partielle de l'amidon, de l'inuline, de la biomasse lignocellulosique, de la cellulose ou de l'hémicellulose. Les oligosaccharides sont généralement solubles dans l'eau.

Les oligosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis
15 parmi le saccharose, le lactose, le maltose, l'isomaltose, l'inulobiose, le mélibiose, le gentiobiose, le tréhalose, le cellobiose, le cellotriose, le cellotetraose et les oligosaccharides issus de l'hydrolyse des polysaccharides nommés au paragraphe précédent.

Par monosaccharides, on désigne les sucres simples (hexoses, pentoses) qui peuvent être produits par dépolymérisation complète ou partielle des polysaccharides.

20 Les monosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis parmi le glucose, le galactose, le mannose, le fructose, l'altrose.

La biomasse lignocellulosique est essentiellement constituée de trois constituants naturels présents en quantités variables selon son origine : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

La cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ représente la majeure partie de la composition de la biomasse
25 lignocellulosique. La cellulose est un homopolymère linéaire composé de nombreuses unités de D-Anhydroglucopyranose (AGU) reliées entre elles par des liaisons β -(1→4) glycosidiques. Le motif de répétition est le dimère cellobiose.

La cellulose est insoluble dans l'eau à température et pression ambiantes.

La cellulose utilisée peut être cristalline ou amorphe.

L'hémicellulose est le deuxième hydrate de carbone en quantité après la cellulose de la biomasse lignocellulosique. Contrairement à la cellulose, ce polymère est constitué en majorité de monomères de pentoses (cycles à 5 atomes) et hexoses (cycles à 6 atomes). L'hémicellulose est un hétéropolymère amorphe avec un degré de polymérisation inférieur à celui de la cellulose.

La lignine est une macromolécule amorphe présente dans les composés lignocellulosiques dans des proportions variables selon l'origine du matériau (paille ~ 15%, bois : 20-26%). Sa fonction est le renforcement mécanique, l'hydrophobisation et le soutien des végétaux. Cette macromolécule riche en motifs phénoliques peut être décrite comme résultant de la combinaison de trois unités monomères de type propyl-méthoxy-phénols. Sa masse molaire varie de 5000 g/mol à 10000 g/mol pour les bois durs et atteint 20000 g/mol pour les bois tendres.

La matière première lignocellulosique peut avantageusement être constituée de bois ou de déchets végétaux. D'autres exemples non limitatifs de matière biomasse lignocellulosique sont les résidus d'exploitation agricole tels que par exemple la paille, les herbes, les tiges, les noyaux, ou les coquilles, les résidus d'exploitation forestière tels que les produits de première éclaircie, les écorces, les sciures, les copeaux, ou les chutes, les produits d'exploitation forestière, les cultures dédiées (taillis à courte rotation), les résidus de l'industrie agro-alimentaire tels que les résidus de l'industrie du coton, du bambou, du sisal, de la banane, du maïs, du panicum virgatum, de l'alfalfa, de la noix de coco, ou de la bagasse, les déchets organiques ménagers, les déchets des installations de transformation du bois et les bois usagés de construction, de la pâte à papier, du papier, recyclé ou non.

La biomasse lignocellulosique peut avantageusement être utilisée sous sa forme brute, c'est-à-dire dans l'intégralité de ces trois constituants cellulose, hémicellulose et lignine. La biomasse brute se présente généralement sous forme de résidus fibreux ou poudre. Elle peut également avantageusement être broyée ou déchiquetée pour permettre son transport.

La charge biomasse lignocellulosique peut avantageusement aussi être utilisée sous sa forme prétraitee, c'est-à-dire sous une forme contenant au moins une partie cellulosique après extraction de la lignine et/ou de l'hémicellulose.

La biomasse subit de préférence un prétraitement afin d'augmenter la réactivité et l'accessibilité de la cellulose au sein de la biomasse avant sa transformation. Ces

prétraitements sont de nature mécanique, thermochimique, thermo-mécanico-chimique et/ou biochimique et provoquent la décristallinisation de la cellulose, une diminution du degré de polymérisation de la cellulose, la solubilisation de l'hémicellulose et/ou de la lignine et/ou de la cellulose ou l'hydrolyse partielle de l'hémicellulose et/ou de la cellulose suivant le traitement.

Le prétraitement permet de préparer la biomasse lignocellulosique en séparant la partie hydrate de carbone de la lignine et ajustant la taille des particules de biomasse à traiter. La taille des particules de biomasse après le prétraitement est généralement inférieure à 5 mm, de préférence inférieure à 500 microns.

10 Les catalyseurs

Conformément à l'invention, ladite charge est mise en contact avec un catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, répondant à la formule générale (I), en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 50°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa.

Conformément à l'invention, le ou lesdits catalyseur(s) est(sont) choisi(s) parmi les sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, répondant à la formule générale (I)



dans laquelle

- Ni est le nickel,
- M est le tungstène ou le molybdène, de préférence le tungstène,
- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène,
- A est choisi parmi le phosphore, le silicium, le bore, le germanium, l'arsenic, de préférence parmi le phosphore et le silicium,
- M' est un élément métallique autre que le nickel et le tungstène lorsque M est le tungstène et M' est un élément métallique autre que le nickel et le molybdène lorsque M est le molybdène, ledit élément métallique étant choisi de préférence parmi le molybdène, le tungstène, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre,

- C est un cation organique ou inorganique choisi parmi les protons, les ammoniums, les phosphoniums, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition des groupes 3 à 14 de la classification périodique, de préférence C est le nickel,
- x est compris entre 1 et 20, de préférence entre 1 et 10,
- 5 • y est compris entre 4 et 80, de préférence entre 4 et 50,
- a est supérieur ou égal à 0, de préférence égal à 0, 1 ou 2,
- m est supérieur ou égal à 0,
- z est compris entre 20 et 400, de préférence entre 20 et 200,
- h est compris entre 0 et 20, de préférence entre 0 et 10,
- 10 • n est compris entre 0 et 200, de préférence entre 0 et 100,
- c est supérieur ou égal à 0,
- c, a, m, h, x, y, z et n sont des nombres entiers ou décimaux lorsque la stœchiométrie et la neutralité du sel l'imposent.

15 Ni peut avantageusement être en position de substitution du métal M étant le tungstène ou le molybdène ou en position de cation C.

Avantageusement, ledit ou lesdits sels de polyoxométallates contenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, sont choisis parmi les sels de polyoxométallates non lacunaires, lacunaires et substitués comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, de structures Keggin, Dawson, Anderson, Strandberg, Preyssler, Allman-
20 Waugh, Weakley-Yamase et Dexter-Silverton.

De préférence, ledit ou lesdits sels de polyoxométallates utilisés selon l'invention sont choisis parmi les sels de polyoxométallates suivants : $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{3,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_7\text{O}_{23} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
25 $\text{Ni}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{2,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Ni}_4$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Ni}_2$.

Dans le cas où plusieurs catalyseurs choisis parmi les sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène sont utilisés dans le
30 procédé selon l'invention, lesdits catalyseurs peuvent être identiques ou différents.

Dans un mode de réalisation préféré, un seul catalyseur choisi parmi les sels de polyoxométallates est utilisé dans le procédé selon l'invention.

Le métal M étant le molybdène ou le tungstène sont avantageusement au degré d'oxydation (V) ou (VI) dans lesdits sels de polyoxométallates. Lorsque au moins un atome
5 de molybdène ou de tungstène dudit polyoxométallate est au degré d'oxydation (V), alors ledit polyoxométallate est dit partiellement réduit. Lesdits polyoxométallates partiellement réduits sont décrits dans le brevet FR 2.749.778.

Les sels de polyoxométallates tels que décrits dans l'invention sont préparés par toute
10 méthode connue de l'Homme de l'art, notamment les méthodes décrites dans les demandes de brevet US 2.547.380, FR 2.749.778, FR 2.764.211 et FR 2.843.050. Ils sont caractérisés en solution ou sous forme cristalline par exemple par RMN, polarographie, spectroscopies UV, Raman et infrarouge, diffraction des rayons X.

Procédé de transformation

Conformément à l'invention, le procédé de transformation de la charge choisie parmi la
15 biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, est mis en œuvre dans une enceinte réactionnelle en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 50°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa.

20 Le procédé est donc mis en œuvre dans une enceinte réactionnelle comprenant au moins un solvant et dans laquelle ladite charge est mise en présence du catalyseur selon l'invention.

Conformément à l'invention, le procédé selon l'invention opère en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant.

25 Dans le cas où ledit procédé selon l'invention opère en présence d'eau en mélange avec au moins un autre solvant, le mélange de solvants comprend une teneur massique en eau supérieure à 5% poids et de manière préférée supérieure à 30% poids et de manière très préférée supérieure à 40% poids par rapport à la masse totale dudit mélange.

Dans le cas où ledit solvant est de l'eau en mélange avec au moins un autre solvant, ledit autre solvant est de préférence choisi parmi les alcools et les glycols.

Les alcools sont avantageusement choisis parmi le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol et l'isopropanol et de préférence l'éthanol.

- 5 Les glycols sont avantageusement choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,2-butanediol et le 1,4-butanediol et de préférence l'éthylène glycol.

Selon un mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention opère en présence d'un mélange contenant entre 20 et 70% poids d'eau et entre 30 et 80% poids d'alcool.

- 10 Selon un autre mode de réalisation préféré, le procédé selon l'invention opère en présence d'un mélange contenant entre 20 et 70% poids d'eau et entre 30 et 80% poids de glycol.

Conformément à l'invention, le procédé de transformation de ladite charge est réalisé sous atmosphère réductrice, de préférence sous atmosphère d'hydrogène. L'hydrogène peut être utilisé pur ou en mélange.

- 15 De préférence, ledit procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 80°C et 250°C, et à une pression comprise entre 2MPa et 20MPa.

Généralement le procédé peut être opéré selon différents modes de réalisation. Ainsi, le procédé peut avantageusement être mise en œuvre en discontinu ou en continu. On peut opérer dans une enceinte réactionnelle fermée ou en réacteur semi-ouvert.

- 20 Le catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates selon l'invention est avantageusement introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur(s) compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500, de préférence entre 1 et 100, de préférence entre 1 et 50 et encore préférentiellement entre 1 et 25.

- 25 La charge est introduite dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/charge compris entre 1 et 1000, de préférence entre 1 et 500 et encore préférentiellement entre 5 et 100.

Si on choisit un procédé en continu, la vitesse massique horaire (débit de charge massique/masse de catalyseur(s)) est entre 0,01 et 5 h⁻¹, de préférence entre 0,02 et 2 h⁻¹.

Si on choisit un procédé en batch, la durée de réaction est comprise entre 10 minutes et 48 heures, de préférence entre 10 minutes et 24 heures.

Selon un mode de réalisation préféré, ledit catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates selon l'invention subit une étape de traitement thermique réducteur, de préférence avant son utilisation dans le procédé selon l'invention.

Ledit traitement thermique réducteur peut avantageusement être réalisé ex-situ ou in-situ. De préférence, il est réalisé in-situ. De manière très préférée, ledit traitement thermique réducteur peut être réalisé avant l'introduction de la charge ou en présence de la charge et de manière très préférée, avant l'introduction de la charge dans l'enceinte réactionnelle.

Ledit traitement thermique réducteur peut avantageusement être réalisé sous atmosphère réductrice et/ou en présence d'un agent réducteur chimique.

Dans le cas où le traitement thermique réducteur est réalisé sous atmosphère réductrice, la température de réduction est comprise entre 50°C et 500°C, de préférence entre 150°C et 300°C et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa, de préférence entre 2MPa et 20MPa et pendant une durée de 30 minutes à 48 heures, de préférence de 1 heure à 24 heures. Le traitement thermique réducteur est de préférence réalisée sous atmosphère d'hydrogène.

Dans le cas où le traitement thermique réducteur est réalisé en présence d'un agent réducteur chimique, l'agent réducteur chimique est choisi parmi toutes les espèces réductrices connues de l'Homme du métier.

De préférence, l'agent réducteur chimique est choisi parmi la famille des composés sources d'hydrure, stabilisés ou non, et la famille des composés organiques azotés.

Dans le cas où l'agent réducteur chimique est choisi parmi la famille des composés sources d'hydrure, stabilisés ou non, ledit agent réducteur est avantageusement choisi parmi l'hydrure de sodium NaH, l'hydrure de potassium KH, l'hydrure de lithium LiH, l'hydrure de magnésium MgH_2 , l'hydrure de calcium CaH_2 , l'hydrure de titane TiH_2 , l'hydrure de cuivre CuH_2 , l'hydrure de zirconium ZrH_2 , le borohydrure de sodium $NaBH_4$, le borohydrure de lithium $LiBH_4$, le borohydrure de potassium KBH_4 , le cyanoborohydrure de sodium $NaBH_3CN$, le triacétylborohydrure de sodium $NaBH(OAc)_3$, le triéthylborohydrure de sodium $NaBH(Et)_3$, le triéthylborohydrure de lithium $LiBH(Et)_3$, le tri-secbutylborohydrure de sodium

NaBH[CH(CH₃)C₂H₅]₃, le tri-secbutylborohydrure de potassium KBH[CH(CH₃)C₂H₅]₃, le tri-secbutylborohydrure de lithium LiBH[CH(CH₃)C₂H₅]₃, le *B*-isopinocamphéyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonylborohydrure de lithium (*R* ou *S*), le bicyclo[3.3.1]-9-borohydrure de lithium, le diméthylaminoborohydrure de lithium LiBH₃N(CH₃)₂, le pyrrolidinoborohydrure de
 5 lithium LiBH₃NC₄H₈, le morpholinoborohydrure de lithium LiBH₃NOC₄H₈, l'aluminohydrure de sodium NaAlH₄, l'aluminohydrure de lithium LiAlH₄, l'aluminohexahydrure de lithium Li₃AlH₆, le tri-tertbutoxyaluminohydrure de lithium LiAlH[OC(CH₃)₃]₃, l'hydrure de diisobutylaluminium AlH[(CH₃)₂CHCH₂]₂, le bis(2-méthoxyéthoxy)aluminohydrure de sodium NaAlH₂(OCH₂CH₂OCH₃)₂, le tris(3-éthyl-3-pentyloxy)aluminohydrure de lithium
 10 LiAlH[OC(C₂H₅)₃]₃, l'hydrure de tributylétain SnH[CH₃(CH₂)₃]₃, l'hydrure de trihexylétain SnH(C₆H₁₁)₃, l'hydrure de triphénylétain SnH(C₆H₅)₃, l'hydrure de Tris[2-(perfluorohexyl)éthyl]étain, l'hydrure de triéthylgermanium GeH(C₂H₅)₃, l'hydrure de tributylgermanium GeH(C₃H₇)₃, l'hydrure de triphénylgermanium GeH(C₆H₅)₃, le triéthylsilane SiH(C₂H₅)₃, le tris(triméthylsilyl)silane SiH[(CH₃)₃Si]₃, le chlorométhyl(diméthyl)silane
 15 SiHClCH₂(CH₃)₂, le tris(triméthylsiloxy)silane SiH[(CH₃)₃SiO]₃.

De manière très préférée, l'agent réducteur chimique est choisi parmi NaBH₄, LiAlH₄ et NaBH₃CN.

Dans le cas où l'agent réducteur chimique est choisi parmi la famille des composés organiques azotés, ledit agent réducteur est avantageusement choisi parmi l'hydrazine, la
 20 diéthylhydroxylamine, l'hydroxylamine, et l'hydroquinone.

L'agent réducteur chimique est de préférence dilué dans un solvant dit solvant de réduction chimique, identique ou différent du solvant de réaction. De préférence, le solvant de réduction chimique est le solvant de réaction.

Le ou lesdits agent(s) réducteur(s) sont avantageusement introduits dans l'enceinte
 25 réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique catalyseur(s)/agent(s) réducteur(s) compris entre 1,5 et 1000, de préférence entre 5 et 1000, et de manière préférée entre 10 et 500.

Dans le cas où le traitement thermique réducteur est réalisé en présence d'un agent réducteur chimique, la température de réduction est comprise entre 10°C et 300°C, de
 30 préférence entre 20°C et 250°C et à une pression comprise entre 0,1MPa et 20MPa, de préférence entre 0,1MPa et 10MPa et pendant une durée de 10 minutes à 48 heures, de

préférence de 1 heure à 40 heures. Dans le cas où le traitement thermique réducteur est réalisé en présence d'un agent réducteur chimique, l'atmosphère est de préférence neutre, par exemple sous diazote, argon ou hélium.

Les produits obtenus et leur mode d'analyse

- 5 Les produits de la réaction du procédé de transformation selon l'invention sont des composés mono- ou polyoxygénés. Lesdits composés mono- ou polyoxygénés sont solubles dans l'eau.

Lesdits composés mono- ou polyoxygénés sont avantageusement constitués de monosaccharides et de leurs dérivés, d'oligosaccharides, et également de polymères
10 solubles avantageusement formés par combinaisons successives des dérivés des monosaccharides.

Par monosaccharide, on désigne un hydrate de carbone ayant pour composition $C_nH_{2n}O_n$ où n est supérieur à 2, obtenu par hydrolyse partielle ou totale de la cellulose, ou de l'hémicellulose, ou de l'amidon. Les monosaccharides sont des sucres simples qui sont
15 produits par dépolymérisation de la cellulose et/ou hémicellulose, tels que en particulier, le glucose, le galactose, le mannose, le xylose, le fructose, etc.

Par dérivés des monosaccharides et des oligosaccharides, on désigne les produits pouvant être obtenus par exemple par déshydratation, isomérisation, réduction ou oxydation :

- des sucres alcools, des alcools et des polyols : en particulier le cellobitol, le sorbitol,
20 l'anhydrosorbitol, les hexanetétrols, les hexanetriols, les hexanediols, le xylitol, les pentanetétrols, les pentanetriols, les pentanediols, l'érythritol, les butanetriols, les butanediols, le glycérol, le 1,3-propanediol, le propylène glycol, l'éthylène glycol, les hexanols, les pentanols, les butanols, les propanols, l'éthanol...
- des monocétones, des polycétones : l'hydroxyacétone, la 2,5-hexanedione...
- 25 - des acides carboxyliques et leurs esters, des lactones : l'acide formique, les formiates d'alkyles, l'acide acétique, les acétates d'alkyles, l'acide hexanoïque, les hexanoates d'alkyles, l'acide lévulinique, les lévulinales d'alkyles, l'acide lactique, les lactates d'alkyles, l'acide glutarique, les glutarates d'alkyles, l'acide 3-hydroxypropanoïque, la 3-hydroxybutyrolactone, la γ -butyrolactone, la γ -valérolactone

- des éthers cycliques : par exemple le tétrahydrofurane (THF), le 3-méthyltétrahydrofurane (Me-THF) et ses isomères de position, le 2,4-diméthyltétrahydrofurane et ses isomères de position, le tétrahydropyrane-2-méthanol et ses isomères de position.
- 5 - des furanes : l'acide furane-2,5-dicarboxylique, le 5-(hydroxyméthyl)furfural, le furfural...

Par polymères solubles, on désigne tous les produits issus de la condensation entre les monosaccharides, les oligosaccharides et/ou les dérivés des monosaccharides.

EXEMPLES

- 10 Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans les exemples ci-dessous, les acides phosphotungstique et silicotungstique, le métatungstate d'ammonium, l'acide oxalique, l'hydroxyde de baryum, le sulfate de nickel, le borohydrure de sodium sont des produits commerciaux et utilisés sans purification supplémentaire.

- 15 A l'issue de la réaction, le milieu réactionnel est prélevé et centrifugé. Le liquide réactionnel est ensuite analysé par chromatographie phase gaz et chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse.

Exemple 1 : Préparation du catalyseur sel de polyoxométallate $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (C1).

- 20 On ajoute de l'acide oxalique solide à une solution de métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ à 0,05 M. L'oxalate d'ammonium précipite et est éliminé du milieu réactionnel par filtration. Une quantité stoechiométrique d'hydroxyde de baryum est ajoutée au filtrat. Le sel de baryum du polyoxométallate $\text{Ba}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ précipite et est filtré. Ce sel est remis en suspension en solution aqueuse et trois équivalents de sulfate de nickel sont
- 25 ajoutés. Le sel de nickel du polyoxométallate $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ passe en solution et le sulfate de baryum précipite.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur sel de polyoxométallate lacunaire de structure Keggin $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (C2)

Dans un bécher, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solide (1,1 g, 5,81 mmol) est ajouté à une solution aqueuse d'acide silicotungstique hydraté $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 31 \text{H}_2\text{O}$ à 0,1 M (15 mL, 5 g, 1,45 mmol) à
5 température ambiante. La solution devient blanchâtre avec la dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. NiSO_4 solide (1,52 g, 5,81 mmol) est ensuite additionné. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante avant de laisser reposer pendant 2 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré pour obtenir un filtrat vert pomme limpide. Après évaporation de l'eau à l'air, un solide vert est obtenu (3,80 g, 76 %).

10 Exemple 3 : Préparation du catalyseur sel de polyoxométallate substitué de structure Keggin $\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (C3)

Dans un bécher, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ solide (1g, 5,25 mmol) est ajouté à une solution aqueuse d'acide phosphotungstique hydraté $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ à 0,1 mol/L (15 mL, 5 g, 1,5 mmol) à
15 température ambiante. La solution devient blanchâtre avec la dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$. NiSO_4 solide (1,577 g, 6 mmol) est ensuite additionné. Le mélange réactionnel est agité pendant 3 heures à température ambiante avant de laisser reposer pendant 2 heures. Le précipité blanc est ensuite filtré pour obtenir un filtrat vert pomme limpide. Après évaporation de l'eau à l'air, un solide vert est obtenu (4,02 g, 78 %).

Exemple 4 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C1

20 L'exemple 4 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C1 dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C1 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'eau préalablement dégazée. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné
25 et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Une pression de 2,5MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé

à 230°C. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 1,8 et 0,9 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

5 Exemple 5 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C1

L'exemple 5 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C1 dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

10 Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C1 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'un mélange 50/50 poids d'eau et d'éthanol préalablement dégazé. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

15 Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 2,1 et 0,4 g/L respectivement. Aucune formation d'humines
20 n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

Exemple 6 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C2

L'exemple 6 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C2 dont la préparation est décrite dans l'exemple 2 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

25 Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C2 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'eau préalablement dégazée. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 2,4 et 1,3 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

Exemple 7 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C2

L'exemple 7 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C2 dont la préparation est décrite dans l'exemple 2 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C2 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'un mélange 50/50 poids d'eau et d'éthanol préalablement dégazé. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3.25. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 4,2 et 0,1 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

Exemple 8 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C3

L'exemple 8 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C3 dont la préparation est décrite dans l'exemple 3 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C3 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'eau préalablement dégazée. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

- 5 Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le
- 10 propylène glycol à hauteur de 4,9 et 2,9 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

Exemple 9 : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le catalyseur C3

- L'exemple 9 concerne la conversion de la cellulose à partir du catalyseur C3 dont la préparation est décrite dans l'exemple 3 pour la production de produits mono- et
- 15 polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C3 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'un mélange 50/50 poids d'eau et d'éthanol préalablement dégazé. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

- 20 Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

- Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Après 6 heures de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par
- 25 chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 10,3 et 0,4 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée et la cellulose non convertie est éliminée par filtration.

Exemple 10 : Transformation du glucose en mode semi-continu mettant en œuvre le catalyseur C3

L'exemple 10 concerne la conversion de glucose à partir du catalyseur C3 dont la préparation est décrite dans l'exemple 3 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, le catalyseur C3 (0,2 g) est solubilisé dans 25 mL d'un mélange 50/50 poids d'eau et d'éthanol préalablement dégazé. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (9,6 mg) est ensuite additionné et le milieu réactionnel est ensuite agité pendant 16 heures sous 5 bar d'azote à 25°C.

Le rapport massique catalyseur / agent réducteur est de 21.

Après retour à pression atmosphérique, un premier ajout de glucose (0,65 g) est directement introduit. Une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffé à 230°C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3,25. Après 1 heure de réaction, le réacteur est dépressurisé et un deuxième ajout de glucose (0,65 g) est réalisé. Le réacteur est repressurisé à 2,5MPa d'hydrogène. Après une nouvelle heure de réaction, le réacteur est de nouveau dépressurisé et un troisième ajout de glucose (0,65 g) est réalisé. Le réacteur est repressurisé à 2,5MPa d'hydrogène. Après une nouvelle heure de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et le propylène glycol à hauteur de 32,5 et 1,2 g/L respectivement. Aucune formation d'humines n'est détectée.

De manière inattendue, l'emploi de catalyseurs homogènes selon l'invention se révèle donc efficace pour la transformation de la cellulose et d'hydrates de carbone en produits mono- et polyoxygénés sans formation d'humines et en évitant une étape supplémentaire de séparation entre des solides résiduels que peuvent être un catalyseur hétérogène, les humines, la lignine et/ou la cellulose non convertie.

Exemple 11 (comparatif) : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le système catalytique Ni de Raney+H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O

L'exemple 11 concerne la conversion de la cellulose pour la production de produits mono- et polyoxygénés à partir d'un système catalytique composé de Nickel hétérogène et de Tunsgtène.

Les quantités du Ni et W présentes dans la suspension correspondent à celles présentes dans le catalyseur C3 et le milieu réactionnel correspond à celui décrit dans l'exemple 8.

Dans un autoclave de 100 mL, le Ni de Raney (0,036 g) est mis en suspension dans 25 mL d'eau préalablement dégazée. L'acide phosphotungstique H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O (0,18 g) est ensuite additionné et le mélange est ensuite agité pendant 16 heures sous 2,5 MPa d'hydrogène à 25 °C.

Après retour à pression atmosphérique, la cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffée à 230 °C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3. Après 6 h de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie phase gaz (GC). Les produits majoritaires sont l'éthylène glycol et les mono-alcools (Ethanol, 1-propanol, 1-butanol) à hauteur de 1,5 et 1,3 g/L, respectivement.

Exemple 12 (comparatif) : Transformation de la cellulose mettant en œuvre le système catalytique Ni de Raney+H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O

L'exemple 12 concerne la conversion de la cellulose pour la production de produits mono- et polyoxygénés à partir d'un système catalytique composé de Nickel hétérogène et de Tunsgtène.

Les quantités du Ni et W présentes dans la suspension correspondent à celles présentes dans le catalyseur C3 et le milieu réactionnel correspond à celui décrit dans l'exemple 9.

Dans un autoclave de 100 mL, le Ni de Raney (0,036 g) est mis en suspension dans 25 mL d'un mélange 50/50 poids d'eau et d'éthanol préalablement dégazé. L'acide phosphotungstique H₃PW₁₂O₄₀.xH₂O (0,18 g) est ensuite additionné et le mélange est ensuite agité pendant 16 heures sous 2,5 MPa d'hydrogène à 25 °C.

- Après retour à pression atmosphérique, le cellulose (0,65 g) est directement introduite. Une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est appliquée et l'autoclave est chauffée à 230 °C. Le rapport massique solvant / charge est de 40. Le rapport massique charge / catalyseur est de 3. Après 6 h de réaction, le milieu réactionnel est refroidi et est analysé par chromatographie
- 5 phase gaz (GC) les produit majoritaires sont l'éthylène glycol, les mono-alcools (1-propanol, 1-butanol) et l'éthylène glycol monoethyl ether à hauteur de 0,8, 0,7 et 0,5 g/L, respectivement.

Les exemples 11 et 12 comparent l'activité catalytique d'un système catalytique composé de Nickel et de Tungstène avec l'activité des catalyseurs C1, C2, et C3 selon l'invention.

- 10 Les résultats de conversion dudit système catalytique comparé avec les résultats obtenus aux exemples 8 et 9 avec le catalyseur C3 démontrent que les catalyseurs selon l'invention sont plus efficace que des systèmes catalytiques constitués des mêmes quantités de Ni et W et mis en œuvre dans les mêmes conditions opératoires.

REVENDICATIONS

1. Procédé de transformation d'une charge choisie parmi la biomasse lignocellulosique et les hydrates de carbone, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel ladite charge est mise en contact avec un catalyseur comprenant un ou
5 plusieurs sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau seule ou en mélange avec au moins un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 50°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,5MPa et 20MPa, dans lequel,
- 10 ledit ou lesdits sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, répondent à la formule générale (I)



dans laquelle

- Ni est le nickel,
- 15 • M est le tungstène ou le molybdène,
- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène,
- A est choisi parmi le phosphore, le silicium, le bore, le germanium, l'arsenic,
- M' est un élément métallique autre que le nickel et le tungstène lorsque M est le tungstène et M' est un élément métallique autre que le nickel et le molybdène
20 lorsque M est le molybdène, ledit élément métallique étant choisi parmi le molybdène, le tungstène, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre,
- C est un cation organique ou inorganique choisi parmi les protons, les ammoniums,
25 les phosphoniums, les alcalins, les alcalino-terreux, les éléments de transition des groupes 3 à 14 de la classification périodique,
- x est compris entre 1 et 20,
- y est compris entre 4 et 80,
- a est supérieur ou égal à 0,
- 30 • m est supérieur ou égal à 0,
- z est compris entre 20 et 400,

- h est compris entre 0 et 20,
- n est compris entre 0 et 200,
- c est supérieur ou égal à 0,
- c, a, m, h, x, y, z et n sont des nombres entiers ou décimaux lorsque la stœchiométrie et la neutralité du sel l'imposent.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le ou lesdits catalyseur(s) est(sont) choisi(s) parmi les sels de polyoxométallates comprenant du nickel et un métal M étant le tungstène ou le molybdène, répondant à la formule générale (I)



10 dans laquelle

- Ni est le nickel,
- M est le tungstène,
- O est l'oxygène,
- H est l'hydrogène,
- A est choisi parmi le phosphore et le silicium,
- M' est un élément métallique autre que le nickel et le tungstène lorsque M est le tungstène et M' est un élément métallique autre que le nickel et le molybdène lorsque M est le molybdène, ledit élément métallique étant choisi parmi le molybdène, le tungstène, l'aluminium, le zinc, le cobalt, le vanadium, le niobium, le tantale, le fer et le cuivre,
- C est le nickel,
- x est compris entre 1 et 10,
- y est compris entre 4 et 50,
- a est égal à 0, 1 ou 2,
- m est supérieur ou égal à 0,
- z est compris entre 20 et 200,
- h est compris entre 0 et 10,
- n est compris entre 0 et 100,
- c est supérieur ou égal à 0,
- c, a, m, h, x, y, z et n sont des nombres entiers ou décimaux lorsque la stœchiométrie et la neutralité du sel l'imposent.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel ledit ou lesdits sels de polyoxométallates utilisés selon l'invention sont choisis parmi les sels de polyoxométallates suivants : $\text{Ni}_3\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{3,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{PW}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_7\text{O}_{23} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{1,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{2,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_{3,5}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_4\text{SiMo}_{11}\text{O}_{39} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_3\text{PMo}_{11}\text{NiO}_{40}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4\text{Ni}_4$, $\text{NiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6\text{Ni}_2$.
4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel dans le cas où ledit procédé selon l'invention opère en présence d'eau en mélange avec au moins un autre solvant, le mélange de solvants comprend une teneur massique en eau supérieure à 40% par rapport à la masse totale dudit mélange.
5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel ledit autre solvant est de préférence choisi parmi les alcools parmi le méthanol, l'éthanol, le propan-1-ol et l'isopropanol et les glycols choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,2-butanediol et le 1,4-butanediol.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel ledit catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur(s) compris entre 1 et 1000.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel la charge est introduite dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/charge compris entre 1 et 1000.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel ledit catalyseur comprenant un ou plusieurs sels de polyoxométallates subit une étape de traitement thermique réducteur avant son utilisation dans le procédé selon l'invention..
9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel ledit traitement thermique réducteur est réalisé avant l'introduction de la charge dans l'enceinte réactionnelle.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 ou 9 dans lequel ledit traitement thermique réducteur est réalisé sous atmosphère réductrice et/ou en présence d'un agent réducteur chimique.
11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel dans le cas où l'agent réducteur chimique est choisi parmi la famille des composés sources d'hydruure, stabilisés ou non, ledit agent réducteur est choisi parmi l'hydruure de sodium NaH, l'hydruure de potassium KH, l'hydruure de lithium LiH, l'hydruure de magnésium MgH_2 , l'hydruure de calcium CaH_2 , l'hydruure de titane TiH_2 , l'hydruure de cuivre CuH_2 , l'hydruure de zirconium ZrH_2 , le borohydruure de sodium $NaBH_4$, le borohydruure de lithium $LiBH_4$, le borohydruure de potassium KBH_4 , le cyanoborohydruure de sodium $NaBH_3CN$, le triacétylborohydruure de sodium $NaBH(OAc)_3$, le triéthylborohydruure de sodium $NaBH(Et)_3$, le triéthylborohydruure de lithium $LiBH(Et)_3$, le tri-secbutylborohydruure de sodium $NaBH[CH(CH_3)C_2H_5]_3$, le tri-secbutylborohydruure de potassium $KBH[CH(CH_3)C_2H_5]_3$, le tri-secbutylborohydruure de lithium $LiBH[CH(CH_3)C_2H_5]_3$, le B-isopinocamphéyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonylborohydruure de lithium (R ou S), le bicyclo[3.3.1]-9-borohydruure de lithium, le diméthylaminoborohydruure de lithium $LiBH_3N(CH_3)_2$, le pyrrolidinoborohydruure de lithium $LiBH_3NC_4H_8$, le morpholinoborohydruure de lithium $LiBH_3NOC_4H_8$, l'aluminohydruure de sodium $NaAlH_4$, l'aluminohydruure de lithium $LiAlH_4$, l'aluminohexahydruure de lithium Li_3AlH_6 , le tri-tertbutoxyaluminohydruure de lithium $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$, l'hydruure de diisobutylaluminium $AlH[(CH_3)_2CHCH_2]_2$, le bis(2-méthoxyéthoxy)aluminohydruure de sodium $NaAlH_2(OCH_2CH_2OCH_3)_2$, le tris(3-éthyl-3-pentyloxy)aluminohydruure de lithium $LiAlH[OC(C_2H_5)_3]_3$, l'hydruure de tributylétain $SnH[CH_3(CH_2)_3]_3$, l'hydruure de trihexylétain $SnH(C_6H_{11})_3$, l'hydruure de triphénylétain $SnH(C_6H_5)_3$, l'hydruure de Tris[2-(perfluorohexyl)éthyl]étain, l'hydruure de triéthylgermanium $GeH(C_2H_5)_3$, l'hydruure de tributylgermanium $GeH(C_3H_7)_3$, l'hydruure de triphénylgermanium $GeH(C_6H_5)_3$, le triéthylsilane $SiH(C_2H_5)_3$, le tris(triméthylsilyl)silane $SiH[(CH_3)_3Si]_3$, le chlorométhyl(diméthyl)silane $SiHClCH_2(CH_3)_2$, le tris(triméthylsiloxy)silane $SiH[(CH_3)_3SiO]_3$.
12. Procédé selon la revendication 11 dans lequel l'agent réducteur chimique est choisi parmi $NaBH_4$, $LiAlH_4$ et $NaBH_3CN$.

13. Procédé selon la revendication 10 dans lequel dans le cas où l'agent réducteur chimique est choisi parmi la famille des composés organiques azotés, choisi parmi l'hydrazine, la diéthylhydroxylamine, l'hydroxylamine, et l'hydroquinone.
 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes opérant à une température comprise entre 80°C et 300°C, et à une pression comprise entre 2MPa et 20MPa.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/132 C07C31/10 C07C31/20
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)
C07C

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

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

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	IN GU BAEK ET AL: "Direct conversion of cellulose into polyols over Ni/W/SiO-Al ₂ O ₃ ", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 114, 20 March 2012 (2012-03-20), pages 684-690, XP028422637, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2012.03.059 [retrieved on 2012-03-28]	1-10,14
Y	2.1. "catalyst preparation" et 2.6. "Catalytic performance tests"; page 685 table 4 ----- -/-	11-13



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

16 January 2017

Date of mailing of the international search report

26/01/2017

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Delanghe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/076882

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CAO YUELING ET AL: "Efficient synthesis of ethylene glycol from cellulose over Ni-WO ₃ /SBA-15 catal", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 381, 17 October 2013 (2013-10-17), pages 46-53, XP028785773, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2013.10.002	1-10,14
Y	2.2 "Preparation of catalysts"; tables 2-4	11-13
X	----- US 3 691 100 A (WRIGHT LEON W) 12 September 1972 (1972-09-12)	1-10,14
Y	examples 1, 11 -----	11-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/076882

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3691100 A	12-09-1972	JP S5228746 B1 US 3691100 A	28-07-1977 12-09-1972

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/076882

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/132 C07C31/10 C07C31/20 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) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	IN GU BAEK ET AL: "Direct conversion of cellulose into polyols over Ni/W/SiO-Al ₂ O ₃ ", BIORESOURCE TECHNOLOGY, ELSEVIER BV, GB, vol. 114, 20 mars 2012 (2012-03-20), pages 684-690, XP028422637, ISSN: 0960-8524, DOI: 10.1016/J.BIORTECH.2012.03.059 [extrait le 2012-03-28]	1-10,14
Y	2.1. "catalyst preparation" et 2.6. "Catalytic performance tests"; page 685 tableau 4 ----- -/-	11-13
☒ 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 16 janvier 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/01/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Delanghe, Patrick

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	CAO YUELING ET AL: "Efficient synthesis of ethylene glycol from cellulose over Ni-WO ₃ /SBA-15 catal", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, vol. 381, 17 octobre 2013 (2013-10-17), pages 46-53, XP028785773, ISSN: 1381-1169, DOI: 10.1016/J.MOLCATA.2013.10.002	1-10,14
Y	2.2 "Preparation of catalysts"; tableaux 2-4	11-13
X	----- US 3 691 100 A (WRIGHT LEON W) 12 septembre 1972 (1972-09-12)	1-10,14
Y	exemples 1, 11 -----	11-13

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/EP2016/076882

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (avril 2005)