

(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
29 décembre 2016 (29.12.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/206825 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 29/132 (2006.01) C07C 31/02 (2006.01)
C07C 29/141 (2006.01) C07C 31/18 (2006.01)
C07C 29/60 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2016/058819

(22) Date de dépôt international :
21 avril 2016 (21.04.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1555965 26 juin 2015 (26.06.2015) 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). CABIAC, Amandine; 0023 Rue
Leon Gambetta, 69700 Givors (FR). DELCROIX, Da-
mien; 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, 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,
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), 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : NEW METHOD FOR THE CONVERSION OF SUGARS AND SUGAR ALCOHOLS INTO MONO- AND POLY-
OXYGENATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF A BASE AND A HETEROGENEOUS CATALYST

(54) Titre : NOUVEAU PROCEDE DE TRANSFORMATION DE SUCRES ET SUCRES ALCOOLS EN COMPOSES MONO-
ET POLYOXYGENES EN PRESENCE D'UNE BASE ET D'UN CATALYSEUR HETEROGENE

(57) Abstract : The invention concerns a method for converting a feedstock selected from sugars or sugar alcohols, alone or in a
mixture, into mono- or polyoxygenated compounds, wherein the feedstock is contacted simultaneously with a combination of at least
one base selected from oxides, hydroxides and alcoholates of alkali or alkaline earth metals and at least one heterogeneous catalyst
comprising a support selected from perovskites of formula ABO_3 , in which A is selected from the elements Mg, Ca, Sr and Ba and B
is selected from the elements Fe, Mn, Ti and Zr, and the oxides of elements selected from lanthanum, neodymium, yttrium and ce-
rium, alone or in a mixture, which oxides can be doped with at least one element selected from alkali metals, alkaline earths and rare
earths, in a reducing atmosphere, at a temperature of 100° C to 300° C and at a pressure of 0.1 MPa to 50 MPa.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de transformation d'une charge choisie parmi les sucres ou les sucres alcools, seuls
ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel la charge est mise en contact, simultanément, avec une combinai-
son d'au moins une base choisie parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et d'au moins un
catalyseur hétérogène comprenant un support choisi parmi les pérovskites de formule ABO_3 dans laquelle A est choisi parmi les élé-
ments Mg, Ca, Sr et Ba, et B est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ti et Zr, et les oxydes des éléments choisis parmi le lanthane, le
néodyme, l'yttrium, le cérium, seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par au moins un élément choisi parmi les mé-
taux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 100°C et 300°C,
et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa.

WO 2016/206825 A1

NOUVEAU PROCEDE DE TRANSFORMATION DE SUCRES ET SUCRES ALCOOLS EN COMPOSES MONO- ET POLYOXYGENES EN PRESENCE D'UNE BASE ET D'UN CATALYSEUR HETEROGENE

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 L'invention concerne la conversion de composés bio-sourcés en intermédiaires de la chimie et l'utilisation de supports hydrothermalement stables en combinaison avec une base pour la transformation de sucres et sucres alcools en composés mono- ou polyoxygénés.

ART ANTÉRIEUR

- 10 La transformation de sucres et sucres alcools en composés mono- ou polyoxygénés est classiquement réalisée en milieu basique en combinant une base constituée d'un oxyde ou d'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux avec un catalyseur hétérogène constitué d'un métal hydrogénant déposé sur un support en présence d'une pression d'hydrogène.

- 15 Par exemple, la demande de brevet WO 2015/055315 de Biochemtex revendique la combinaison de NaOH avec du Ru déposé sur charbon, alumine ou zircone, pour transformer le sorbitol et le xylitol, seuls ou en mélange, à 200°C sous 60 bar (25°C) d'hydrogène en éthylène glycol, propylène glycol et glycérol.

Le brevet US 4,366,332 de Hydrocarbon Research revendique la combinaison de Ca(OH)_2 avec du Ni supporté sur silice ou alumine pour transformer le sorbitol à 240°C sous 120 bar (25°C) d'hydrogène en éthylène glycol, propylène glycol et glycérol.

- 20 La grande surface spécifique des supports utilisés pour déposer le métal hydrogénant entraîne en conditions hydrothermales la modification des propriétés texturales du support pouvant entraîner l'agrégation des particules métalliques supportées et donc la désactivation du catalyseur, nécessitant des étapes régulières de régénération. Il existe donc un besoin de supports hydrothermalement stables pour la transformation de sucres et sucres alcools en
25 composés mono- et polyoxygénés.

La présente invention propose donc une nouvelle combinaison d'une base et d'un métal hydrogénant déposé sur un support hydrothermalement stable.

Depuis quelques années, il existe un vif 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. La biomasse lignocellulosique est une source abondante de carbone renouvelable. La cellulose et l'hémicellulose constituant la biomasse lignocellulosique peuvent facilement être dépolymérisés en glucose et en xylose. Ces sucres peuvent être catalytiquement hydrogénés en leurs équivalents sucres alcools, sorbitol et xylitol par exemple. L'hydrogénolyse de ces sucres et sucres alcools en conditions basiques donne accès à des intermédiaires chimiques polyoxygénés très importants industriellement comme l'éthylène glycol, le propylène glycol et le glycérol. Dans les mêmes conditions d'hydrogénolyse, des intermédiaires chimiques monooxygénés, tout aussi importants, comme le méthanol, l'éthanol ou le propanol peuvent également être obtenus.

L'hydrogénolyse de sucres et sucres alcools en composés mono- ou polyoxygénés est classiquement réalisée en milieu aqueux, basique en combinant une base constituée d'un oxyde ou d'un sel de métal alcalin ou alcalino-terreux avec un catalyseur hétérogène constitué d'un métal hydrogénant déposé sur un support en présence d'une pression d'hydrogène et à des températures supérieures à 100°C. Il n'est pas décrit dans l'art antérieur de système catalytique qui permette une transformation de sucres ou sucres alcools utilisant une combinaison d'une base et d'un support hydrothermalement stable sur lequel est déposé le métal hydrogénant. Nous proposons donc de transformer une charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, seuls ou en mélange par mise en contact de ladite charge, simultanément au sein d'un même milieu réactionnel avec une combinaison d'au moins une base choisie parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et d'au moins un catalyseur hétérogène comprenant un support choisi parmi les pérovskites de structure ABO_3 et les oxydes des éléments choisis parmi le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le cérium, seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par un métal alcalin et/ou un alcalino-terreux et/ou un élément choisi parmi les terres rares, du type de ceux décrits dans la présente invention.

Les travaux du demandeur ont permis de mettre en évidence que la mise en contact d'une charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, seuls ou en mélange, simultanément, avec au moins une base et au moins un catalyseur hétérogène hydrothermalement stable, tel que revendiqué, dans une même enceinte réactionnelle opérant dans des conditions opératoires spécifiques, permettait d'obtenir des produits mono- ou polyoxygénés tels que revendiqués.

OBJET DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention est donc de fournir un procédé de transformation d'une charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel ladite charge est mise en contact, simultanément, avec
5 une combinaison d'au moins une base choisie parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et d'au moins un catalyseur hétérogène, dans la même enceinte réactionnelle, en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau, un alcool, un diol ou un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 100°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa, dans
10 lequel,

- ladite ou lesdites base(s) sont choisie(s) parmi les oxydes, les hydroxydes et les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, hydratés ou non, ladite ou lesdites base(s) ayant pour formule générale $M_mX_{n,n'}H_2O$ dans lequel le métal M est un métal choisi parmi les métaux des groupes 1 et 2 de la classification périodique, m est un
15 nombre entier compris entre 1 et 10, n est un nombre entier compris entre 1 et 10, n' est un nombre compris entre 0 et 20 et X est choisi parmi l'oxygène, le groupement hydroxyle ou les groupements alcoolates de formule générale OR avec R un groupement alkyle,
- ledit ou lesdits catalyseur(s) hétérogène(s) comprennent au moins un métal choisi
20 parmi les métaux des groupes 8 à 11 de la classification périodique et un support choisi parmi les pérovskites de formule ABO_3 dans laquelle A est choisi parmi les éléments Mg, Ca, Sr et Ba, et B est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ti et Zr, et les oxydes des éléments choisis parmi le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le cérium, seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par au moins un élément choisi
25 parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en mélange.

Dans la présente invention, il est fait référence à la nouvelle notation de la classification périodique des éléments : Handbook of Chemistry and Physics, 76^{ième} édition, 1995-1996.

Dans la présente invention, on entend par base toute entité induisant en solution aqueuse un
30 pH supérieur à 7, soluble ou non dans les conditions opératoires de la réaction. On entend par catalyseur hétérogène, un catalyseur non soluble dans les conditions opératoires de la réaction.

Un avantage de la présente invention est de permettre l'obtention de produits valorisables mono- ou polyoxygénés à partir de sucres ou de sucres alcools, seuls ou en mélange, en présence d'une combinaison d'une base et d'un catalyseur hétérogène hydrothermalement stable.

- 5 Par stabilité hydrothermale, on entend une conservation de la structure du support et du catalyseur hétérogène, observable par diffraction des rayons X et une conservation de la texture du support et du catalyseur hétérogène, observable par adsorption désorption d'azote par exemple. De préférence la surface spécifique du support et du catalyseur hétérogène est conservée. La surface spécifique du support et du catalyseur hétérogène
10 après réaction est, de préférence, diminuée au maximum de 30% par rapport à celle du support et du catalyseur hétérogène avant réaction et, de manière très préférée, diminuée au maximum de 20% par rapport à celle du support et du catalyseur hétérogène avant réaction.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

La charge

- 15 La charge traitée dans le procédé selon l'invention est une charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, seuls ou en mélange.

Par sucre, on entend tout oligosaccharide ou monosaccharide soluble dans les conditions réactionnelles envisagées par l'invention.

- 20 Par monosaccharides, on désigne plus particulièrement les hydrates de carbone de formule générale $C_x(H_2O)_x$ ou $C_xH_{2x}O_x$ avec x un entier compris entre 3 et 6 inclus. Les monosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis parmi la dihydroxyacétone ($x=3$), l'érythrose ($x=4$), le xylose ($x=5$), l'arabinose ($x=5$), le glucose ($x=6$), le mannose ($x=6$) et le fructose ($x=6$), pris seuls ou en mélange.

- 25 De préférence, la charge sucre utilisée dans le procédé selon l'invention est choisie parmi le cellobiose, la dihydroxyacétone, l'érythrose, le xylose, le fructose et le glucose, pris seuls ou en mélange.

De manière très préférée, ladite charge est choisie parmi le xylose, le fructose et le glucose, pris seuls ou en mélange.

Par oligosaccharide, on désigne plus particulièrement, un hydrate de carbone ayant pour formule brute $C_{6n}H_{10n+2}O_{5n+1}$ ou $C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1}$ où n est un entier supérieur à 1, les unités monosaccharidiques composant ledit oligosaccharide étant identiques ou non, et un hydrate de carbone ayant pour formule brute $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1})(C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})$ où m et n sont des entiers supérieurs ou égaux à 1, les unités monosaccharidiques composant ledit oligosaccharide étant identiques ou non. Les oligosaccharides sont de préférence choisis parmi les oligomères de pentoses et/ou d'hexoses avec un degré de polymérisation leur permettant d'être soluble dans les conditions réactionnelles envisagées par l'invention. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse partielle de polysaccharides issus de ressources renouvelables tels que l'amidon, l'inuline, la cellulose ou l'hémicellulose éventuellement issus de la biomasse lignocellulosique. Par exemple, l'explosion à la vapeur de la biomasse lignocellulosique est un procédé d'hydrolyse partielle de la cellulose et de l'hémicellulose contenues dans la biomasse lignocellulosique produisant un flux d'oligo- et monosaccharides. Les oligosaccharides préférés utilisés comme charge dans la présente invention sont choisis parmi le saccharose, le lactose, le maltose, l'isomaltose, l'inulobiose, le mélébiose, le gentiobiose, le tréhalose, le cellobiose, le cellotriose, le cellotetraose et les oligosaccharides issus de l'hydrolyse desdits polysaccharides issus de l'hydrolyse de l'amidon, de l'inuline, de la cellulose ou de l'hémicellulose, pris seuls ou en mélange.

Par sucre alcool, on désigne plus particulièrement les molécules obtenues par hydrogénation des sucres oligosaccharidiques et monosaccharidiques définis précédemment.

Dans le cas où les sucres alcool sont obtenus par hydrogénation des sucres oligosaccharidiques, lesdits sucres alcool répondent avantageusement soit à la formule générale suivante $C_{6n}H_{10n+4}O_{5n+1}$ ou $C_{5n}H_{8n+4}O_{4n+1}$ où n est un entier supérieur à 1, soit à la formule générale suivante $(C_{6m}H_{10m+2}O_{5m+1})(C_{5n}H_{8n+2}O_{4n+1})H_2$ où m et n sont des entiers supérieurs ou égaux à 1. Les sucres alcools préférés utilisés comme charge dans la présente invention obtenus par hydrogénation des sucres oligosaccharidiques sont choisis parmi le lactitol, le maltitol, l'isomaltitol, l'inulobitol, le mélébitol, le gentiobitol, le cellobitol, le cellotritol et le cellotetritol, pris seuls ou en mélange.

Les sucres alcool obtenus par hydrogénation des sucres monosaccharidiques présentent avantageusement la formule générale suivante $C_x(H_2O)_xH_2$ ou $C_xH_{2x+2}O_x$ avec x un entier compris entre 3 et 6 inclus. Les sucres alcools préférés utilisés comme charge dans la présente invention obtenus par hydrogénation des sucres monosaccharidiques sont choisis

parmi le glycérol ($x=3$), l'érythritol ($x=4$), le xylitol ($x=5$), l'arabinitol ($x=5$), le sorbitol ($x=6$) et le mannitol ($x=6$), pris seuls ou en mélange.

Ainsi, la charge sucre alcool utilisée dans le procédé selon l'invention est choisie parmi le lactitol, le maltitol, l'isomaltitol, l'inulobitol, le mélibitol, le gentiobitol, le cellobitol, le cellotritol, le cellotetritol, le glycérol, l'érythritol, le xylitol, l'arabinitol, le sorbitol, le mannitol, pris seuls ou en mélange.

De préférence, la charge sucre alcool utilisée dans le procédé selon l'invention est choisie parmi le cellobitol, le glycérol, l'érythritol, le xylitol, le sorbitol, le mannitol, pris seuls ou en mélange.

De manière très préférée, ladite charge est choisie parmi le xylitol, le sorbitol et le mannitol, pris seuls ou en mélange.

Les catalyseurs

Conformément à l'invention, ladite charge est mise en contact dans le procédé selon l'invention, simultanément, avec une combinaison d'au moins une base choisie parmi les oxydes, les hydroxydes et les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et d'au moins un catalyseur hétérogène, dans une même enceinte réactionnelle, en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau, un alcool, un diol ou un autre solvant, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 100°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa.

Conformément à l'invention, la ou lesdites bases sont choisie(s) parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, hydratés ou non, ayant pour formule générale $M_mX_n.n' H_2O$ dans lequel le métal M est un métal choisi parmi les métaux des groupes 1 et 2 de la classification périodique, m est un nombre entier compris entre 1 et 2, n est un nombre entier compris entre 1 et 2 et n' est un nombre compris entre 0 et 20 et X est choisi parmi l'oxygène, le groupement hydroxyle ou les groupements alcoolates de formule générale OR avec R un groupement alkyle.

Dans le cas où plusieurs bases choisies parmi les oxydes, les hydroxydes et les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, hydratés ou non, ayant pour formule générale $M_mX_n.n' H_2O$ M, X, m, n et n' ayant les significations précitées, sont utilisées dans le procédé selon l'invention, lesdites bases peuvent être identiques ou différents.

Dans un mode de réalisation préféré, une seule base choisie parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, hydratés ou non, ayant pour formule générale $M_mX_n.n' H_2O$ M, X, m, n et n' ayant les significations précitées, est utilisée dans le procédé selon l'invention.

- 5 Dans le cas où la ou lesdites base(s) sont choisies parmi les oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ($X = O$, $n = 1$ et $n' = 0$), ledit métal M est choisi parmi les métaux des groupes 1 à 2 de la classification périodique, quand $m = 2$ de préférence parmi Li, Na, K, Rb, Cs et quand $m = 1$ de préférence parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et de manière préférée parmi Mg, Ca, Sr, Ba, de manière encore plus préférée parmi Mg, Ca, Ba.
- 10 Dans le cas où la ou lesdites base(s) sont choisies parmi les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ($X = OH$, $m = 1$ et n' compris entre 0 et 20), ledit métal M est choisi parmi les métaux des groupes 1 à 2 de la classification périodique, quand $n = 1$ de préférence parmi Li, Na, K, Rb, Cs et quand $n = 2$ de préférence parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et de manière préférée parmi Na, K, Mg, Ca, Ba, de manière encore plus préférée parmi Na, K, Ca.
- 15 Dans le cas où la ou lesdites bases sont choisies parmi les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux ($X = OR$ avec R un groupement alkyle, $m = 1$ et $n' = 0$), ledit métal M est choisi parmi les métaux des groupes 1 à 2 de la classification périodique, quand $n = 1$ de préférence parmi Li, Na, K, Rb, Cs et quand $n = 2$ de préférence parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba et de manière préférée parmi Na, K, Mg, Ca, Ba, de manière encore plus préférée parmi Na, K,
- 20 Mg, Ca. Conformément à l'invention, le ou lesdits catalyseurs hétérogènes comprennent au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes 8 à 11 de la classification périodique et un support choisi parmi les pérovskites de formule ABO_3 dans laquelle A est choisi parmi les éléments Mg, Ca, Sr et Ba, et B est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ti et Zr, et les oxydes des éléments choisis parmi le lanthane (La), le néodyme (Nd), l'yttrium (Y), le cérium (Ce),
- 25 seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par au moins un élément choisis parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en mélange.

Dans le cas où plusieurs catalyseurs hétérogènes sont utilisés dans le procédé selon l'invention, lesdits catalyseurs peuvent être identiques ou différents.

- 30 Dans un mode de réalisation préféré, un seul catalyseur hétérogène est utilisé dans le procédé selon l'invention.

Lesdits métaux choisis parmi les métaux des groupes 8 à 11 de la classification périodique du ou des catalyseurs hétérogènes selon l'invention sont de préférence choisis parmi les métaux suivants : Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, pris seuls ou en mélange.

5 De manière préférée, ledit métal est choisi parmi les métaux Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, pris seuls ou en mélange.

De manière très préférée, ledit métal est choisi parmi les métaux Ru, Ni, Pt, pris seuls ou en mélange.

10 Dans le cas où le métal dudit ou desdits catalyseurs hétérogènes est choisis parmi les métaux nobles suivants : Ru, Os, Rh, Pd, Pt, Ag, Au, la teneur en métal noble sur ledit ou lesdits catalyseurs hétérogènes est avantageusement comprise entre 0,1% et 10% poids et de manière préférée entre 0,1% et 5% poids par rapport à la masse totale dudit ou desdits catalyseurs hétérogènes.

15 Dans le cas où le métal dudit ou desdits catalyseurs hétérogènes est choisi parmi les métaux non nobles, la teneur en métal non noble sur ledit ou lesdits catalyseurs hétérogènes est avantageusement comprise entre 0,1% et 40% poids et de manière préférée entre 0,1% et 30% poids par rapport à la masse totale dudit ou desdits catalyseurs hétérogènes.

Le ou les métaux du ou des catalyseurs hétérogènes selon l'invention sont avantageusement déposés sur un support.

20 Conformément à l'invention, ledit ou lesdits catalyseurs hétérogènes comprennent un support choisi parmi les pérovskites de formule ABO_3 dans laquelle A est choisi parmi les éléments Mg, Ca, Sr et Ba, et B est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ti et Zr, et les oxydes des éléments choisis parmi le lanthane (La), le néodyme (Nd), l'yttrium (Y), le cérium (Ce), seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par au moins un élément choisis parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en mélange.

25 Des exemples non limitatifs de pérovskite sont : $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $CaMnO_3$.

Dans le cas où ledit support est choisi parmi les oxydes dopés, l'élément dopant est choisi parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en mélange.

Dans le cas où ledit support est choisi parmi les oxydes dopés par au moins un élément choisi parmi les métaux alcalins, ledit élément dopant est avantageusement choisi parmi les éléments : Li, Na, K, Rb, Cs et de préférence parmi Li, Na, K.

5 Dans le cas où ledit support est choisi parmi les oxydes dopés par au moins un élément choisi parmi les alcalino-terreux, ledit élément dopant est avantageusement choisi parmi Be, Mg, Ca, Sr, Ba, et de préférence parmi : Ca, Sr, Ba.

Dans le cas où ledit support est choisi parmi les oxydes dopés par au moins un élément choisi parmi les terres rares, ledit élément dopant est avantageusement choisi parmi : La, Ce, Sm, Gd, Y, Pr.

10 De préférence, la teneur en élément dopant choisi parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en mélange est avantageusement comprise entre 0,1% et 30% poids et de manière préférée entre 1 et 20% poids par rapport à la masse totale dudit support.

15 De manière préférée, le support dudit ou desdits catalyseurs hétérogènes est choisi parmi les pérovskites.

Dans un autre mode de réalisation préféré, le support dudit ou desdits catalyseur(s) hétérogène(s) est l'oxyde de cérium pouvant être dopé.

20 La surface spécifique BET du support est avantageusement inférieure à 200 m²/g, de manière préférée inférieure à 150 m²/g, de manière préférée inférieure à 100 m²/g, de manière préférée inférieure à 70 m²/g, et de manière plus préférée inférieure à 50 m²/g.

Ledit support est selon l'invention hydrothermalement stable, c'est à dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température.

25 Par stabilité hydrothermale, on entend une conservation de la structure du support observable, par diffraction des rayons X, et une conservation de la texture du support, observable par adsorption désorption d'azote par exemple. De préférence la surface spécifique du support est également conservée. La surface spécifique du support après réaction est de préférence diminuée au maximum de 30% par rapport à celle du support avant réaction et de manière très préférée diminuée au maximum de 20% par rapport à celle du support avant réaction.

Ainsi le support peut avantageusement subir une étape de traitement préalable à son utilisation dans le procédé selon l'invention visant à améliorer sa stabilité dans les conditions hydrothermales de la réaction. On peut citer par exemple la passivation de surface, le dépôt de film carboné, le dépôt d'oxyde.

- 5 Le dépôt du ou des métaux choisis parmi les groupes 8 à 11 de la classification périodique sur ledit support du ou des catalyseurs hétérogènes selon l'invention fait généralement intervenir un précurseur du ou des métaux. Par exemple, il peut s'agir de complexes organiques métalliques, de sels de métaux comme les chlorures métalliques, les nitrates métalliques, les carbonates métalliques.
- 10 L'introduction du ou des métaux peut avantageusement être réalisée par toute technique connue de l'Homme du métier comme par exemple l'échange ionique, l'imprégnation à sec, l'imprégnation par excès, le dépôt en phase vapeur, etc. L'introduction de métal peut être réalisée avant ou après la mise en forme du support.

- L'étape d'introduction du ou des métaux peut avantageusement être suivie d'une étape de traitement thermique. Le traitement thermique est avantageusement réalisé entre 300°C et 700°C, sous atmosphère oxygène ou air. L'étape de traitement thermique peut être suivie d'un traitement de réduction en température. Le traitement thermique réducteur est avantageusement réalisé à une température comprise entre 200°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.
- 15

- 20 De préférence, ledit ou lesdits catalyseurs hétérogènes subissent également une étape de réduction in-situ c'est-à-dire dans le réacteur où se déroule la réaction, avant l'introduction de la charge réactionnelle. Ladite étape de réduction peut également avantageusement être réalisée ex-situ.

- Le ou les catalyseurs hétérogènes utilisés dans la présente invention peuvent être sous forme de poudre, d'extrudés, de billes ou de pastilles. La mise en forme peut être réalisée avant ou après l'introduction du métal.
- 25

- La surface spécifique BET du catalyseur hétérogène est avantageusement inférieure à 200 m²/g, de manière préférée inférieure à 150 m²/g, de manière préférée inférieure à 100 m²/g, de manière préférée inférieure à 70 m²/g, et de manière plus préférée inférieure à 50 m²/g.
- 30

Ledit catalyseur hétérogène est selon l'invention hydrothermalement stable, c'est à dire stable dans des conditions alliant l'eau et la température.

Par stabilité hydrothermale, on entend une conservation de la structure du catalyseur hétérogène, observable par diffraction des rayons X, et une conservation de la texture du catalyseur hétérogène, observable par adsorption désorption d'azote par exemple. De préférence, la surface spécifique du catalyseur hétérogène est également conservée. La surface spécifique du catalyseur hétérogène après réaction est de préférence diminuée au maximum de 30% par rapport à celle du catalyseur hétérogène avant réaction et de manière très préférée diminuée au maximum de 20% par rapport à celle du catalyseur hétérogène avant réaction.

Par stabilité hydrothermale, on entend également une conservation de la composition chimique du catalyseur hétérogène, observable par analyse élémentaire. De manière préférée, la composition chimique élémentaire du catalyseur hétérogène est conservée. La composition chimique de chaque élément du catalyseur hétérogène après réaction est ainsi, de manière préférée diminuée au maximum de 30% par rapport à celle du catalyseur hétérogène avant réaction, de manière très préférée diminuée au maximum de 20% par rapport à celle du catalyseur hétérogène avant réaction.

Le ou les catalyseurs hétérogènes utilisés dans la présente invention sont caractérisés par les techniques connues de l'homme du métier. On citera par exemple, pour caractériser la phase métallique, la microscopie à transmission, pour caractériser la structure du catalyseur hétérogène la diffraction des rayons X, pour caractériser la texture du catalyseur hétérogène l'adsorption désorption d'azote, pour mesurer la composition chimique du catalyseur hétérogène, la fluorescence X.

Procédé de transformation

Conformément à l'invention, le procédé de transformation de la charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, 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, un alcool, un diol, seuls ou en mélange, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 100°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa.

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 système catalytique selon l'invention.

5 Conformément à l'invention, le procédé selon l'invention opère en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau, un alcool, un diol, seuls ou en mélange.

Les diols sont avantageusement choisis parmi l'éthylène glycol et le propylène glycol.

Les alcools sont avantageusement choisis parmi le méthanol, l'éthanol et les propanols.

10 Dans le cas où ledit procédé selon l'invention opère en présence d'eau, le mélange de solvants comprend une teneur massique en eau supérieure à 5% poids et de manière préférée supérieure à 30% et de manière très préférée supérieure à 50% par rapport à la masse totale dudit mélange.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé selon l'invention opère uniquement en présence d'eau.

15 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. L'hydrogène peut avantageusement provenir du reformage de composés mono- ou polyoxygénés issus de ressources renouvelables par toute méthode de reformage connue de l'Homme de l'art.

20 De préférence, ledit procédé selon l'invention opère à une température comprise entre 100°C et 300°C et de manière préférée entre 150°C et 250° C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa et de manière préférée entre 0,5 et 30 MPa.

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

Ladite ou lesdites bases sont avantageusement introduites dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/bases compris entre 1,5 et 1000, de préférence entre 5 et 1000, et de manière préférée entre 10 et 500.

Le ou les catalyseurs hétérogènes sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur(s) hétérogène(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.

- 5 Le ou les catalyseur(s) hétérogène(s) introduit(s) dans le réacteur peu(ven)t subir une étape de traitement thermique réducteur avant l'introduction de la charge réactionnelle. Le traitement thermique réducteur est de préférence réalisé à une température comprise entre 100°C et 600°C sous flux ou atmosphère d'hydrogène.

- 10 La charge est introduite dans le procédé à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/charge compris entre 0,1 et 200, de préférence entre 0,3 et 100 et encore préférentiellement entre 1 et 50.

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

15 Les produits obtenus et leur mode d'analyse

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, dans les alcools et dans les diols.

- 20 Lesdits composés mono- ou polyoxygénés sont avantageusement constitués d'alcools, de polyols, d'aldéhydes, de cétones, d'acides carboxyliques, leurs esters et leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux.

Par alcool, on désigne le méthanol, l'éthanol, les propanols, les butanols, les pentanols et les hexanols.

Par polyols, on désigne :

- 25 - les diols comme l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol, les pentanediols, les hexanediols.
- les triols comme le glycérol, le 1,2,3-butanetriol, le 1,2,4-butanetriol, les pentanetriols, les hexanetriols.
- 30 - les tetrols comme l'érythritol, les pentanetetrols, les hexanetetrols.

Par aldéhyde, on désigne par exemple le glycolaldéhyde, le glycéraldéhyde.

Par cétone, on désigne par exemple l'hydroxyacétone.

Par acide carboxylique, leurs esters et leurs sels de métaux alcalins et alcalino-terreux, on désigne par exemple l'acide formique, l'acide lactique, les formiates d'alkyle, les lactates d'alkyle, le formiate de sodium, les diformiates de calcium ou de baryum, le lactate de sodium, le dilactate de calcium ou de baryum.

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

10 Dans le cas d'une transformation où le solvant est l'eau, la quantité des produits de réaction solubles dans l'eau est déterminée par l'analyse COT (Carbone Organique Total) qui consiste en la mesure du carbone en solution.

EXEMPLES

15 Dans les exemples ci-dessous, les supports pérovskites des catalyseurs hétérogènes sont commerciaux.

Le support des catalyseurs hétérogènes contenant de l'oxyde de cérium est commercial.

L'hydroxyde de sodium NaOH et de calcium Ca(OH)_2 constituant des bases, sont commerciales et utilisées sans purification.

20 Dans les tableaux de résultats, EG représente l'éthylène glycol et PG représente le propylène glycol.

Dans les tableaux de résultats, le rendement en monoalcools représentent la somme des rendements obtenus en méthanol, éthanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol.

25 Exemple 1 : Préparation du catalyseur C1 comprenant 0,7% poids Pt sur un support oxyde de cérium

Une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à 1,9% en poids (25 mL, 0,475 g) est ajoutée à température ambiante au support oxyde de cérium

CeO₂ (24 g) préalablement désorbé sous vide (1h, 100°C). Le mélange est agité pendant une heure puis évaporé. Le solide obtenu est ensuite mis à sécher à l'étuve à 110°C pendant 24h. Le solide est calciné sous débit d'azote sec à la température de 150°C pendant 1h, puis de 250°C pendant 1h, puis de 350°C pendant 3h et enfin de 420°C pendant 4h. Il est ensuite réduit sous flux d'hydrogène à 500°C pendant deux heures. Le catalyseur C1 Pt(0,7%)/CeO₂ est ainsi obtenu.

La surface spécifique BET du catalyseur C1 est de 45 m²/g.

Exemple 2 : Préparation du catalyseur C2 comprenant 10% poids Ni sur un support de type pérovskite

Une solution aqueuse de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O à 10% en poids (25 mL, 2,4 g) est ajoutée à température ambiante au support de type pérovskite BaZrO₃ (24 g) préalablement désorbé sous vide (1h, 100°C). Le mélange est agité pendant une heure puis évaporé. Le solide obtenu est ensuite mis à sécher à l'étuve à 110°C pendant 24h. Le solide est calciné sous débit d'azote sec à la température de 150°C pendant 1h, puis de 250°C pendant 1h, puis de 350°C pendant 3h et enfin de 420°C pendant 4h. Il est ensuite réduit sous flux d'hydrogène à 500°C pendant deux heures. Le catalyseur C2 Ni(10%)/BaZrO₃ est ainsi obtenu.

La surface spécifique BET du catalyseur C2 est de 3 m²/g.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur C3 Ni-MgO (non conforme)

Une solution aqueuse contenant du nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.6H₂O et du nitrate de magnésium Mg(NO₃)₂.6H₂O, avec une concentration en métal Ni de 0,3 M et en Mg de 0,7 M est ajoutée à un débit de 1 mL/min à une solution de carbonate de sodium Na₂CO₃ à 1,2 mol/L à température ambiante. Après une nuit d'agitation, les précipités sont récupérés et lavés sous vide jusqu'à pH < 8 du filtrat puis séchés à 110°C pendant 12 h. Ils sont ensuite calcinés à 500°C pendant 3 h sous air statique puis réduits sous hydrogène à 500°C pendant 3 h. Le catalyseur C3 est ainsi obtenu.

La surface spécifique BET du catalyseur C3 est de 107 m²/g.

Exemple 4 : Transformation du sorbitol mettant en œuvre le catalyseur C1 en combinaison avec une base Ca(OH)_2 (conforme)

L'exemple 4 concerne la conversion du sorbitol à partir d'une combinaison d'un catalyseur hétérogène C1 décrit dans l'exemple 1 et d'une base constituée d'un hydroxyde de métal alcalino-terreux Ca(OH)_2 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,65 g de sorbitol, 10 mg de Ca(OH)_2 et 0,275 g de catalyseur C1 sous atmosphère d'azote.

La base Ca(OH)_2 est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/ Ca(OH)_2 = 65.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,4.

Le sorbitol est introduit dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/sorbitol = 38.

L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite.

Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et en chromatographie phase gaz (GC).

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Transformation du sorbitol en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	6	20	12

Exemple 5 : Transformation du xylitol mettant en œuvre le catalyseur C2 (10% poids Ni/BaZrO₃) en combinaison avec une base NaOH (conforme)

Cet exemple concerne la conversion du xylitol à partir d'une combinaison du catalyseur C2 décrit dans l'exemple 2 et d'une base constituée d'hydroxyde de métal alcalin NaOH pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,65 g de xylitol, 10 mg de base NaOH et 0,275 g de catalyseur C2 sous atmosphère d'azote.

La base NaOH est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/NaOH = 65.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,4.

Le xylitol est introduit dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/xylitol = 38.

L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite.

Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et par chromatographie phase gaz (GC).

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Transformation du xylitol en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	6	5	8

Exemple 6 : Transformation du glucose mettant en œuvre le catalyseur C1 en combinaison avec une base Ca(OH)₂ (conforme)

L'exemple 6 concerne la conversion du glucose à partir d'une combinaison d'un catalyseur hétérogène C1 décrit dans l'exemple 1 et d'une base constituée d'un hydroxyde de métal alcalino-terreux Ca(OH)₂ pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,64 g de glucose, 10 mg de Ca(OH)_2 et 0,275 g de catalyseur C1 sous atmosphère d'azote.

La base Ca(OH)_2 est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/ Ca(OH)_2 = 64.

- 5 Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,3.

Le glucose est introduit dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/glucose = 39.

L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite.

- 10 Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et en chromatographie phase gaz (GC).

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 3

- 15 Tableau 3 : Transformation du glucose en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	5	18	14

Exemple 7 : Transformation du xylose mettant en œuvre le catalyseur C2 (10% poids Ni/BaZrO₃) en combinaison avec une base NaOH (conforme)

- 20 Cet exemple concerne la conversion du xylose à partir d'une combinaison du catalyseur C2 décrit dans l'exemple 2 et d'une base constituée d'un hydroxyde de métal alcalin NaOH pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,64 g de xylose, 10 mg de base NaOH et 0,275 g de catalyseur C2 sous atmosphère d'azote.

La base NaOH est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/NaOH = 64.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,3.

Le xylose est introduit dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/xylose = 39.

- 5 L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite. Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et par chromatographie phase gaz (GC).
- 10 Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 4

Tableau 4 : Transformation du xylose en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	4	10	17

Exemple 8 : Transformation d'un mélange de xylose et de glucose mettant en œuvre le catalyseur C2 (10% poids Ni/BaZrO₃) en combinaison avec une base Ca(OH)₂ (conforme)

- 15 Cet exemple concerne la conversion d'un mélange de xylose et de glucose à partir d'une combinaison du catalyseur C2 décrit dans l'exemple 2 et d'une base constituée d'un hydroxyde de métal alcalino-terreux Ca(OH)₂ pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,32 g de xylose, 0,32 g de glucose, 10 mg de base Ca(OH)₂ et 0,275 g de catalyseur C2 sous atmosphère d'azote.

- 20 La base Ca(OH)₂ est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/Ca(OH)₂ = 64.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,3.

- 25 Le xylose et le glucose sont introduits dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/(xylose+glucose) = 39.

L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite. Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et par chromatographie phase gaz (GC).

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 5

Tableau 5 : Transformation d'un mélange de xylose et de glucose en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	10	14	9

Exemple 9 : Transformation d'un mélange de xylitol et de sorbitol mettant en œuvre le catalyseur C1 (0,7% poids Pt/CeO₂) en combinaison avec une base NaOH (conforme)

Cet exemple concerne la conversion d'un mélange de xylitol et de sorbitol à partir d'une combinaison du catalyseur C1 décrit dans l'exemple 1 et d'une base constituée d'un hydroxyde de métal alcalin NaOH pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,325 g de xylitol, 0,325 g de glucose, 10 mg de base NaOH et 0,275 g de catalyseur C1 sous atmosphère d'azote.

La base Ca(OH)₂ est introduite dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/NaOH = 65.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,4.

Le xylitol et le sorbitol sont introduits dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/(xylitol+sorbitol) = 38.

L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite. Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour

déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et par chromatographie phase gaz (GC).

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Transformation d'un mélange de xylitol et de sorbitol en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
95	11	16	8

Exemple 10 : Transformation du sorbitol mettant en œuvre le catalyseur C3 Ni-MgO en combinaison avec une base NaOH (non-conforme)

L'exemple 10 concerne la conversion du sorbitol en présence du catalyseur hétérogène C3 décrit dans l'exemple 3 pour la production de produits mono- et polyoxygénés.

- 10 Dans un autoclave de 100 mL, on introduit 25 mL d'eau, 0,64 g de sorbitol, 10 mg de base NaOH et 0,275 g de catalyseur C3 sous atmosphère d'azote.

Le catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique charge/catalyseur hétérogène = 2,3.

- 15 Le sorbitol est introduit dans l'autoclave à raison d'une quantité correspondant à un rapport massique solvant/sorbitol = 38.

- L'autoclave est chauffé à 230°C et une pression de 2,5 MPa d'hydrogène est introduite. Après 6h de réaction, un prélèvement du milieu réactionnel est effectué. Il est analysé par chromatographie liquide sous haute pression (HPLC) en utilisant la réfractométrie pour déterminer la teneur en produits de conversion de la solution aqueuse et en chromatographie phase gaz (GC).
- 20

Les résultats obtenus sont référencés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Transformation du sorbitol en produits mono- et polyoxygénés

Conversion (%)	Rdt EG (%)	Rdt PG (%)	Rdt Monoalcools (%)
81	16	12	5

Exemple 11 : analyse des catalyseurs C1, C2 et C3 après réaction

La surface spécifique BET du catalyseur hétérogène C1 frais est de 45 m²/g, la surface spécifique BET du catalyseur C1 après réaction est de 38 m²/g, elle est donc diminuée de 15% par rapport au catalyseur hétérogène frais. La structure du catalyseur hétérogène C1 usé analysée par DRX est identique à celle du catalyseur hétérogène C1 frais. L'analyse compositionnelle montre que moins de 20% des éléments ont été lixiviés.

La surface spécifique BET du catalyseur hétérogène C2 frais est de 3 m²/g, la surface spécifique BET du catalyseur C2 après réaction est de 3 m²/g, elle est donc identique par rapport au catalyseur hétérogène frais. La structure du catalyseur hétérogène C2 usé analysée par DRX est identique à celle du catalyseur hétérogène C2 frais. L'analyse compositionnelle montre que moins de 20% des éléments ont été lixiviés.

La surface spécifique BET du catalyseur hétérogène C3 frais est de 107 m²/g, la surface spécifique BET du catalyseur C3 après réaction est de 48 m²/g, elle est donc diminuée de 55% par rapport au catalyseur hétérogène frais. La structure du catalyseur hétérogène C3 usé analysée par DRX montre la formation de nouvelles phases MgO, MgNiO₂ et MgCO₃ correspondant à une dégradation du catalyseur. L'analyse compositionnelle montre que 30% des éléments ont été lixiviés.

Les catalyseurs hétérogènes C1 et C2 selon l'invention sont donc hydrothermalement stables selon la définition de l'invention.

Le catalyseur hétérogène C3 n'est donc pas hydrothermalement stable selon la définition de l'invention.

Ainsi, les catalyseurs hétérogènes C1 et C2 peuvent être engagés de nouveau dans un procédé de transformation de sucres et sucres alcools en composés mono- et polyoxygénés alors que le catalyseur C3 ne peut pas être réutilisé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de transformation d'une charge choisie parmi les sucres et les sucres alcools, seuls ou en mélange, en composés mono- ou polyoxygénés, dans lequel ladite charge est mise en contact, simultanément, avec une combinaison d'au moins une base choisie
5 parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et d'au moins un catalyseur hétérogène, dans la même enceinte réactionnelle, en présence d'au moins un solvant, ledit solvant étant de l'eau, un alcool, un diol ou un autre solvant seul ou en mélange, sous atmosphère réductrice, et à une température comprise entre 100°C et 300°C, et à une pression comprise entre 0,1 MPa et 50 MPa,
10 dans lequel,
- la ou lesdites bases sont choisie(s) parmi les oxydes, hydroxydes et alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, hydratés ou non, ayant pour formule générale $M_mX_{n,n'} \cdot H_2O$ dans lequel le métal M est un métal choisi parmi les métaux des groupes 1 et 2 de la classification périodique, m est un nombre entier compris entre 1
15 et 10, n est un nombre entier compris entre 1 et 10, n' est un nombre compris entre 0 et 20 et X est choisi parmi l'oxygène, le groupement hydroxyle ou les groupements alcoolates de formule générale OR avec R un groupement alkyle,
 - ledit ou lesdits catalyseur(s) hétérogène(s) comprennent au moins un métal choisi parmi les métaux des groupes 8 à 11 de la classification périodique et un support
20 choisi parmi les pérovskites de formule ABO_3 dans laquelle A est choisi parmi les éléments Mg, Ca, Sr et Ba, et B est choisi parmi les éléments Fe, Mn, Ti et Zr, et les oxydes des éléments choisis par le lanthane, le néodyme, l'yttrium, le cérium, seuls ou en mélange, lesdits oxydes pouvant être dopés par au moins un élément choisi parmi les métaux alcalins, les alcalino-terreux et les terres rares, seuls ou en
25 mélange.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge est un sucre choisi parmi les oligosaccharides ou les monosaccharides solubles dans les conditions réactionnelles seuls ou en mélange.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel l'oligosaccharide est choisi 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 de l'amidon, de l'inuline, de la cellulose ou de l'hémicellulose seuls ou en mélange.
4. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le monosaccharide est choisi parmi la dihydroxyacétone, l'érythrose, le xylose, l'arabinose, le glucose, le mannose, le fructose seuls ou en mélange.
5. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge est un sucre alcool choisi parmi le lactitol, le maltitol, l'isomaltitol, l'inulobitol, le mélibitol, le gentiobitol, le cellobitol, le cellotritol, le cellotetritol, le glycérol, l'érythritol, le xylitol, l'arabinitol, le sorbitol, le mannitol seuls ou en mélange.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel ledit métal M de la ou desdites bases est choisi parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr et Ba.
7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel les métaux des groupes 8 à 11 de la classification périodique du ou desdits catalyseurs hétérogènes sont choisis parmi Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag et Au seuls ou en mélange.
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le pérovskite de formule ABO_3 est choisi parmi $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $CaMnO_3$.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel, lesdits oxydes sont dopés par au moins un élément dopant choisis parmi Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce, Sm, Gd, Y, Pr seuls ou en mélange.
10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel l'élément dopant a une teneur comprise entre 0,1% et 30% en poids par rapport à la masse totale dudit support.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, dans lequel le solvant est choisi parmi l'eau, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le méthanol, l'éthanol et les propanols seuls ou en mélange.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le mélange de solvants comprend une teneur massique en eau supérieure à 5% poids et de manière préférée supérieure à 30% et de manière très préférée supérieure à 50% par rapport à la masse totale dudit mélange.
- 5 13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, dans lequel la température est comprise entre 150°C et 250°C et à une pression comprise entre 0,5 MPa et 30 MPa.
14. Procédé selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel ladite base est introduite dans l'enceinte réactionnelle avec un rapport massique charge/base compris entre 5 et 1000.
- 10 15. Procédé selon l'une des revendications 1 à 14, dans lequel ledit catalyseur hétérogène est introduit dans l'enceinte réactionnelle avec un rapport massique charge/catalyseur hétérogène compris entre 1 et 500.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/058819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/132 C07C29/141 C07C29/60 C07C31/02 C07C31/18
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, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015/055315 A1 (BIOCHEMTEX SPA [IT]) 23 April 2015 (2015-04-23) cited in the application Voir les revendications 1 et 10-11 -----	1-15
Y	US 4 366 332 A (CHAO JAMES C ET AL) 28 December 1982 (1982-12-28) cited in the application Voir la revendication 1 -----	1-15



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

7 June 2016

Date of mailing of the international search report

14/06/2016

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

Menchaca, Roberto

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/058819

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015055315 A1	23-04-2015	TW 201522292 A WO 2015055315 A1	16-06-2015 23-04-2015
US 4366332 A	28-12-1982	BE 891766 A2 CA 1191870 A CH 657120 A5 DE 3141163 A1 DK 20982 A ES 8304909 A1 FR 2498178 A1 GB 2091252 A JP H0337531 B2 JP S5843931 A NL 8104973 A US 4366332 A ZA 8200108 A	13-07-1982 13-08-1985 15-08-1986 26-08-1982 22-07-1982 16-06-1983 23-07-1982 28-07-1982 05-06-1991 14-03-1983 16-08-1982 28-12-1982 29-12-1982

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058819

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C29/132 C07C29/141 C07C29/60 C07C31/02 C07C31/18 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, 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		
Y	WO 2015/055315 A1 (BIOCHEMTEX SPA [IT]) 23 avril 2015 (2015-04-23) cité dans la demande Voir les revendications 1 et 10-11 -----	1-15		
Y	US 4 366 332 A (CHAO JAMES C ET AL) 28 décembre 1982 (1982-12-28) cité dans la demande Voir la revendication 1 -----	1-15		
☐ 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: <table border="0"> <tr> <td> "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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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 7 juin 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/06/2016		
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 Menchaca, Roberto		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2016/058819

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015055315 A1	23-04-2015	TW 201522292 A	16-06-2015
		WO 2015055315 A1	23-04-2015

US 4366332 A	28-12-1982	BE 891766 A2	13-07-1982
		CA 1191870 A	13-08-1985
		CH 657120 A5	15-08-1986
		DE 3141163 A1	26-08-1982
		DK 20982 A	22-07-1982
		ES 8304909 A1	16-06-1983
		FR 2498178 A1	23-07-1982
		GB 2091252 A	28-07-1982
		JP H0337531 B2	05-06-1991
		JP S5843931 A	14-03-1983
		NL 8104973 A	16-08-1982
		US 4366332 A	28-12-1982
		ZA 8200108 A	29-12-1982
