

(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 juin 2023 (29.06.2023)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2023/117407 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C07D 307/46 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2022/084588

(22) Date de dépôt international :
06 décembre 2022 (06.12.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2114337 23 décembre 2021 (23.12.2021) FR

(71) Déposant : IFP ENERGIES NOUVELLES [FR/FR] ; 1
et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON
(FR).

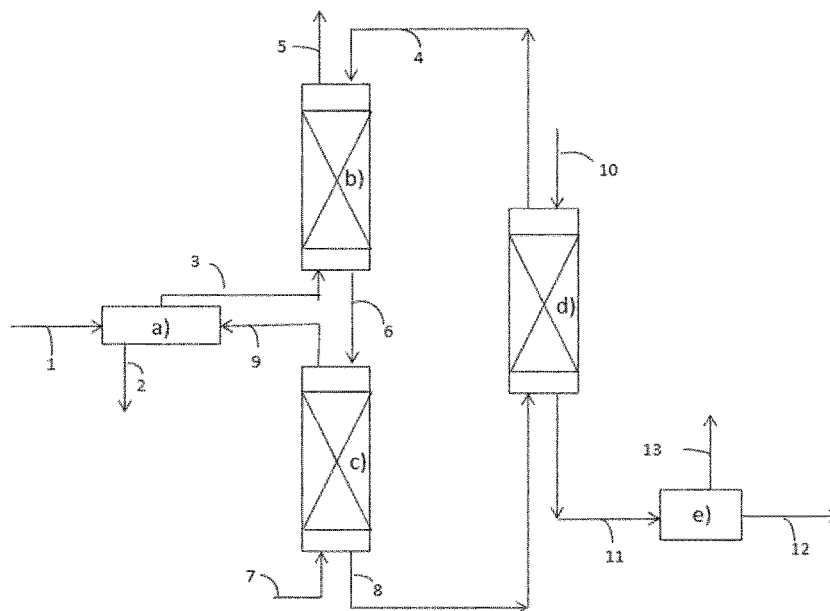
(72) Inventeurs : JACQUIN, Marc ; IFP Energies nouvelles -
1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON
CEDEX (FR). FERNANDEZ ESPADA PASTOR, Ma-
ria ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau,
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). LARMIER,
Kim ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois
Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). LOR-
CET, Hélène ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de
Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).
DANG, Thi Bich Ngoc ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4
avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CE-
DEX (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A HIGH-PURITY AQUEOUS 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL (5-HMF) SOLUTION

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRODUCTION D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE 5-HYDROXYMÉTHYLFURFURAL (5-HMF) DE
PURETÉ ÉLEVÉE

Figure 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an aqueous 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) solution, comprising: - a step a) of bringing a feed containing 5-HMF and dimethyl sulfoxide (DMSO) into contact with an intermediate aqueous back-extract from step c) in order to obtain an aqueous mixture, - a step b) of liquid-liquid extraction of the aqueous mixture by a stream of extraction solvent in order to produce an aqueous raffinate and an intermediate organic extract, - a step c) of backwashing the intermediate organic extract with an aqueous solvent in order to produce the intermediate aqueous back-extract and an organic raffinate, and - a step d) of liquid-liquid back-extraction of the organic raffinate obtained at the end of step c) by an aqueous stream in order to produce an organic effluent and an aqueous back-extract of 5-HMF.

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, CV, 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, ME, 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))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), comprenant : - une étape a) de mise en contact d'une charge comprenant du 5-HMF et du diméthoxy sulfoxyde (DMSO), avec un contre-extrait aqueux intermédiaire issu de l'étape c), pour obtenir un mélange aqueux, - une étape b) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux par un flux de solvant d'extraction, pour produire un raffinat aqueux et un extrait organique intermédiaire, - une étape c) de contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire par un solvant aqueux, pour produire le contre-extrait aqueux intermédiaire et un raffinat organique, - une étape d) de contre-extraction liquide-liquide du raffinat organique obtenu à l'issue de l'étape c) par un flux aqueux, pour produire un effluent organique et un contre-extrait aqueux de 5-HMF.

Procédé de production d'une solution aqueuse de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) de pureté élevée

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) de pureté élevée.

TECHNIQUE ANTERIEURE

Le 5-HMF est un composé d'intérêt issus de la biomasse qui peut être valorisé dans de nombreux domaines notamment en pharmacie, en agrochimie ou en chimie de spécialité. La production de 5-HMF par déshydratation de sucres est connue depuis de nombreuses années et a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherches. Les conditions de déshydratation sont nombreuses, on peut notamment citer à titre d'exemple les méthodes suivantes :

- Le 5-HMF peut être obtenu en milieu aqueux, généralement en présence d'un catalyseur acide. Ce catalyseur acide permet de déshydrater le sucre en C6 (en particulier le fructose) en 5-HMF, mais catalyse également la réhydratation du 5-HMF en acide formique et acide lévulinique, ce qui nuit fortement au rendement.
- Le 5-HMF peut également être obtenu en milieu polaire protique non aqueux, avec des solvants tels que le méthanol, l'éthanol ou l'acide acétique, et en présence d'un catalyseur acide. Dans ces conditions, le 5-HMF est obtenu en mélange avec un dérivé éther ou ester du 5-HMF en fonction du milieu réactionnel utilisé. La formation de ces produits secondaires est due à la réaction du 5-HMF avec le solvant de réaction en milieu acide. La demande WO 2007/104514 décrit la synthèse du 5-HMF par déshydratation de sucre en utilisant le méthanol ou l'éthanol comme solvant en présence d'un catalyseur acide. Dans ce cas, la présence dudit catalyseur catalyse aussi la réaction d'éthérification du 5-HMF par l'alcool pour donner un mélange de 5-HMF et de sa forme d'éther méthylique ou éthylique suivant l'alcool utilisé comme solvant.
- Le 5-HMF peut également être produit en milieu polaire aprotique avec ou sans catalyseur acide. On peut citer plus particulièrement l'utilisation du diméthylsulfoxyde (DMSO) qui, avec ou sans catalyseur acide, permet de produire du 5-HMF avec de très bons rendements, et sans les réactions indésirables listées ci-dessus.

Par ailleurs, quel que soit le milieu de synthèse (eau, méthanol, DMSO, etc.), des produits secondaires polymériques appelés humines sont formés lors de la production du 5-HMF (van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; van Bakkum, H. (1986) The Conversion of Fructose and Glucose in Acidic Media: Formation of Hydroxymethylfurfural. In : Starch - Stärke, vol. 38, n° 3, p. 95–101).

La synthèse du 5-HMF dans un milieu tel que le DMSO est particulièrement intéressante, car elle permet d'obtenir le 5-HMF sous sa forme alcool (et non éther) avec de très bons rendements. Néanmoins, les propriétés physico-chimiques du DMSO (ou tout autre solvant polaire aprotique) le rendent très difficilement séparable du 5-HMF par les méthodes usuelles connues de l'homme du métier.

Une méthode connue pour isoler le 5-HMF du DMSO est l'extraction liquide-liquide, suivie d'une cristallisation de l'extrait, telle que décrite dans le brevet FR 2669635. La demanderesse a déjà proposé une amélioration du procédé décrit dans le brevet FR 2669635, qui a fait l'objet du brevet FR 1758605. Cette amélioration est basée sur la modification de l'étape d'extraction, notamment en ajoutant une étape de contre-lavage à l'eau, et en recyclant les eaux de contre-lavage à l'étape optionnelle de filtration. Cette amélioration permet d'augmenter la pureté du 5-HMF sans perte de rendement en produit d'intérêt, et de réaliser l'étape de cristallisation du 5-HMF dans des conditions plus favorables.

Néanmoins, malgré les améliorations apportées par le brevet FR 1758605, la cristallisation du 5-HMF reste une opération coûteuse. Un coût de production élevé du 5-HMF limite son utilisation, et le développement d'un procédé permettant de réduire les coûts est nécessaire.

La demanderesse a découvert un procédé permettant de récupérer le 5-HMF non pas sous la forme cristallisée mais en solution aqueuse, ce qui ouvre de nouvelles possibilités pour la valorisation du 5-HMF dans diverses applications, ou pour des transformations ultérieures qui ne pourraient être réalisées ni dans le DMSO, ni dans le solvant d'extraction. Par ailleurs, le procédé selon l'invention permet ainsi de récupérer le 5-HMF en solution aqueuse, tout en limitant les coûts d'opérabilité, les rejets d'eau et donc l'impact environnemental du procédé.

RESUME DE L'INVENTION

Un objet de la présente invention concerne un procédé de production d'une solution aqueuse de 5-HMF de pureté élevée.

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de production d'une solution aqueuse de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape a) de mise en contact d'une charge comprenant du 5-HMF et du diméthoxysulfoxyde (DMSO), avec au moins une fraction d'un contre-extrait aqueux intermédiaire avantageusement issu de l'étape c), de manière à obtenir au moins un mélange aqueux,
- une étape b) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux obtenu à l'issue de l'étape a) en présence d'un flux de solvant d'extraction, de manière à produire un raffinat aqueux et un extrait organique intermédiaire,

- une étape c) de contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire par un solvant aqueux, de manière à produire le contre-extrait aqueux intermédiaire et un raffinat organique 8 qui comprend le 5-HMF et un solvant organique,
- une étape d) de contre-extraction liquide-liquide du raffinat organique obtenu à l'issue de l'étape c) par un flux aqueux, de manière à produire un effluent organique et un contre-extrait aqueux.

Le procédé de production d'une solution aqueuse de 5-HMF peut éventuellement comprendre en outre une étape e) de concentration du contre-extrait aqueux issu de l'étape d) par élimination d'un effluent aqueux, pour produire une solution aqueuse concentrée comprenant du 5-HMF. Optionnellement, il comprend aussi une étape f) de traitement des mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé, pour produire un effluent aqueux traité, qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape c) de contre-lavage, et/ou à l'étape d) de contre-extraction.

DESCRIPTION DES MODES DE REALISATION

Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre ... et ... » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

Dans le sens de la présente invention, les différents modes de réalisation présentés peuvent être utilisés seul ou en combinaison les uns avec les autres, sans limitation de combinaison.

Dans le sens de la présente invention, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages de température peuvent être utilisées seules ou en combinaison. Par exemple, dans le sens de la présente invention, une plage de valeurs préférée de pression peut être combinée avec une plage de valeurs de température plus préférée.

Pour une meilleure compréhension de l'invention, il est fait mention ci-dessous à des références numériques apparaissant dans la figure annexée pour désigner différents éléments du procédé, sans que cela constitue une limitation à l'invention, ni au mode de réalisation particulier illustré dans la figure 1 et décrit en détail plus loin.

Etape optionnelle de déshydratation de sucres

Avantageusement, la charge 1 comprenant du 5-HMF et du diméthoxysulfoxyde (DMSO) introduite à l'étape a) selon l'invention peut être obtenue lors d'une étape de déshydratation de sucres en 5-HMF, très avantageusement situé en amont de l'étape a) selon l'invention, par la mise en contact d'une charge sucre comprenant un ou plusieurs sucres avec du DMSO et un catalyseur acide de déshydratation de manière à produire un effluent contenant au moins du 5-HMF et du DMSO et correspondant avantageusement à la charge 1 du procédé selon l'invention introduite à l'étape a) de mélange. Le procédé selon l'invention peut donc

optionnellement comprendre une étape de déshydratation de sucres en 5-HMF, située en amont de l'étape a).

On entend par catalyseur acide de déshydratation tout catalyseur acide de Brønsted choisi parmi les acides de Brønsted organiques ou inorganiques, homogènes ou hétérogènes, susceptibles d'induire la déshydratation de sucres en 5-HMF.

De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est un acide de Brønsted ayant un pKa dans le DMSO compris entre 0 et 5,0, de préférence entre 0,5 et 4,0 et de manière préférée entre 1,0 et 3,0. Lesdits pKa sont tel que définis dans l'article de F. G. Bordwell et al. (J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 8398-8401).

De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est choisi parmi HF, HCl, HBr, HI, H₂SO₃, H₂SO₄, H₃PO₂, H₃PO₄, HNO₂, HNO₃, H₂WO₄, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PW₁₂O₄₀, (NH₄)₆(W₁₂O₄₀).xH₂O, H₄SiMo₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.xH₂O, H₂MoO₄, HReO₄, H₂CrO₄, H₂SnO₃, H₄SiO₄, H₃BO₃, HClO₄, HBF₄, HSbF₅, HPF₆, H₂FO₃P, ClSO₃H, FSO₃H, HN(SO₂F)₂, HIO₃, BF₃, AlCl₃, Al(OTf)₃, FeCl₃, ZnCl₂, SnCl₂, CrCl₃, CeCl₃, ErCl₃, l'acide formique, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide lactique, l'acide lévulinique, l'acide méthanesulfinique, l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique, la bis(trifluorométhanesulfonyl)amine, l'acide benzoïque, l'acide paratoluènesulfonique, l'acide 4-biphénylesulfonique, le diphénylphosphate, et le 1,1'-binaphtyl-2,2'-diyl hydrogénophosphate. De manière préférée, le catalyseur acide de déshydratation est choisi parmi HCl, H₂SO₄, H₃PO₂, H₃PO₄, HNO₃, AlCl₃, l'acide acétique, l'acide trifluoroacétique, l'acide méthanesulfinique, l'acide méthanesulfonique, l'acide trifluorométhanesulfonique.

Par sucre, on désigne un sucre contenant 6 atomes de carbone (hexoses), mais ceci n'exclut pas la présence dans la charge de sucres contenant 5 atomes de carbone (pentoses), sous forme d'oligosaccharide et de monosaccharides. En particulier, par sucre on désigne le glucose ou le fructose, seuls ou en mélange, le saccharose, mais aussi les oligosaccharides tels que la cellobiose, le maltose, la cellulose ou bien encore l'inuline.

La charge sucre mise en œuvre peut être du sucre sous la forme solide, ou bien une solution aqueuse de sucre. A titre d'illustration, le saccharose est généralement produit sous la forme d'un solide, alors que le glucose ou le fructose, seuls ou en mélange, sont généralement produits sous la forme d'une solution aqueuse (sirop), par exemple à 70 % poids en sucre.

L'étape optionnelle de déshydratation est mise en œuvre à une température comprise entre 50 et 150°C, de préférence entre 60 et 140°C, de préférence entre 70 et 130°C et de manière préférée entre 80 et 120°C. De préférence, l'étape optionnelle de déshydratation est opérée à une pression comprise entre 1 et 0,001 MPa, de préférence entre 0,1 et 0,01 MPa. Suivant les conditions de pression et de température, le milieu réactionnel est au-dessus ou en dessous

du point de bulle du mélange. Par point de bulle on désigne les conditions de pression et de température dans lesquelles les premières bulles de gaz apparaissent pour un liquide. Quand le milieu réactionnel est au-dessus du point de bulle du mélange, la phase vapeur peut être soutirée du réacteur, optionnellement rectifiée, et condensée pour former les condensats qui peuvent être envoyés à une étape optionnelle f) de traitement des mélanges eau-DMSO.

De préférence, le catalyseur acide de déshydratation est introduit à l'étape de déshydratation dans un ratio molaire du catalyseur par rapport à la charge sucre, noté Acide/Sucre, exprimé en pourcentage molaire (%mol), compris entre 0,01 et 10 %mol, de préférence entre 0,05 et 8 %mol, de préférence entre 0,1 et 6 %mol, de préférence entre 0,2 et 5 %mol, de manière préférée entre 0,3 et 4 %mol et de manière très préférée entre 0,5 et 3 %mol.

Avantageusement, l'effluent obtenu à l'issue de l'étape optionnelle de déshydratation comprend du 5-HMF et du DMSO. Le DMSO représente généralement entre 30 et 95 % poids de l'effluent issu de l'étape de déshydratation et traité à l'étape a) du procédé selon l'invention, de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.

Le 5-HMF représente plus de 1 % poids de l'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation et traitée à l'étape a) du procédé selon l'invention, de préférence plus de 10 % poids, de préférence plus de 15 % poids et de préférence moins de 50 % poids, de préférence moins de 40 % poids, de manière préférée moins de 30 % poids.

Par ailleurs, ledit effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation peut contenir de l'eau avant même son mélange à l'étape a) avec le contre-extrait aqueux intermédiaire 9. Ladite eau peut être issue de l'étape de déshydratation, par exemple de l'eau est formée lors de la réaction de déshydratation du sucre en 5-HMF (3 moles d'eau générées par mole de 5-HMF produite). Cette eau peut également avoir été introduite avec le sucre, dans le cas où, pour des raisons pratiques, un sirop de sucre par exemple à environ 70 % poids dans l'eau, est utilisé. Avantageusement, lors de l'étape optionnelle de déshydratation un mélange eau-DMSO peut être récupéré en phase vapeur. Ledit mélange eau-DMSO est avantageusement envoyé à l'étape f) optionnelle. Ainsi, l'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation et introduit à l'étape a) comme charge 1 peut contenir de l'eau, dans une proportion généralement comprise entre 0,1 et 30 % poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids, de préférence entre 0,1 et 10 % en poids.

L'effluent issu de l'étape optionnelle de déshydratation et introduit à l'étape a) comme charge 1 peut en outre contenir des impuretés, en particulier des humines. On appelle « humines » l'ensemble des composés polymériques indésirables formés lors de la synthèse du 5-HMF.

Les humines représentent, en particulier, moins de 30 % poids de la charge sucre convertie, de préférence moins de 20 % poids.

L'étape optionnelle de déshydratation peut être opérée selon différents modes de réalisation. Ainsi, l'étape peut avantageusement être mis en œuvre en discontinu ou en continu. L'ajout de la charge sucre peut être progressive (appelé fed-batch selon la terminologie anglaise) dans le cas d'une mise en œuvre discontinue ou étagé dans différents réacteurs CSTR (Continuously Stirred Tank Reactor en terminologie anglaise) en série dans une mise en œuvre continue. On peut opérer dans une enceinte réactionnelle fermée ou en réacteur semi-ouvert.

Etape a) de mélange

Le procédé selon l'invention comprend une étape a) de mise en contact de la charge 1, éventuellement issue de l'étape de déshydratation, avec au moins une fraction d'un contre-extrait aqueux intermédiaire 9 de manière à obtenir un mélange aqueux 3. Avantageusement, le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est issu de l'étape c) du procédé selon l'invention.

De préférence, le 5-HMF représente plus de 1 % poids de la charge 1 introduite à l'étape a) du procédé selon l'invention, de préférence plus de 10 % poids, de préférence plus de 15 % poids et de préférence moins de 50 % poids, de préférence moins de 40 % poids, de manière préférée moins de 30 % poids.

De préférence, le DMSO représente entre 30 et 95 % poids de la charge 1 introduite à l'étape a), de préférence entre 40 et 90 % poids, de préférence entre 50 et 90 % poids, de manière préférée entre 55 et 85 % poids.

La charge 1 introduite à l'étape a) peut en outre contenir de l'eau, dans une proportion de préférence comprise entre 0,1 et 30 % poids, de préférence entre 0,1 et 15 % en poids et de manière plus préférée entre 0,1 et 10% poids.

Eventuellement, la charge 1 peut en outre contenir des humines. Les humines représentent, en particulier, moins de 30 % poids de la charge 1, de préférence moins de 20 % poids.

Le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 ou la fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est avantageusement issu de l'étape c). Il comprend de l'eau, du DMSO et éventuellement du 5-HMF. Avantageusement, le contre-extrait aqueux intermédiaire 9 contient plus de 60 % poids d'eau, de préférence plus de 70 % poids d'eau et de manière préférée plus de 80 % poids d'eau.

Avantageusement, le mélange aqueux 3 obtenu à l'étape a) contient entre 10 % et 90 % poids d'eau, de préférence entre 20 et 80 % poids d'eau, de préférence entre 40 et 75 % poids d'eau.

De préférence, l'étape a) est réalisée à une température de 0 à 60°C, de préférence de 10 à 30°C et généralement à température ambiante, c'est-à-dire entre 18 et 25°C.

L'étape a) peut éventuellement être alimentée en outre par un flux aqueux, par exemple par une fraction du solvant aqueux utilisé à l'étape c) de contre-lavage.

En augmentant la teneur en eau lors de l'étape a), par exemple par introduction d'au moins une fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9, une partie des humines éventuellement présentes dans la charge 1 peuvent précipiter. Le mélange issu du contact de ladite charge 1 avec au moins une fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire 9 peut donc être avantageusement soumis à une étape de séparation liquide-solide, de manière à obtenir un liquide séparé de particules solides en suspension et un résidu solide comprenant des humines et qui est de préférence éliminé du procédé. Une telle étape optionnelle de séparation liquide-solide permet ainsi d'éliminer les « humines » qui ont précipité. Au moins une partie du liquide obtenu est alors avantageusement envoyé vers l'étape b) d'extraction liquide-liquide, ladite partie (ou la totalité) du liquide envoyée avantageusement vers l'étape b) correspondant au mélange aqueux 3. Cette étape optionnelle de séparation liquide-solide est réalisée de préférence à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 10 et 30°C, de préférence entre 15 et 25°C et généralement à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C). L'étape optionnelle de séparation liquide-solide peut être réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple avec un filtre-pressé, un filtre à bande, un clarificateur, un décanteur, une centrifugeuse, par exemple une centrifugeuse à assiette. De préférence, l'étape de séparation liquide-solide est une filtration, de préférence réalisée par un filtre-pressé.

Étape b) d'extraction

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

L'extraction liquide-liquide réalisée à l'étape b) correspond avantageusement à un lavage du mélange aqueux par un solvant d'extraction organique. De préférence, l'extraction liquide-liquide réalisée à l'étape b) est une extraction à contre-courant du mélange aqueux 3 obtenu à l'étape a) par un flux de solvant d'extraction. Cette technique est bien connue de l'homme du métier. L'extraction peut être réalisée par exemple dans une batterie de mélangeurs-décanteurs, dans une colonne remplie de garnissage vrac ou structuré, dans une colonne pulsée, ou bien encore dans une colonne agitée.

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

La proportion (poids/poids) du flux de solvant d'extraction par rapport au mélange aqueux 3 est de préférence de 0,2 à 5, de préférence comprise entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2,5.

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

De manière non limitative, le solvant d'extraction est de préférence choisi parmi la famille des solvants organiques chlorés, des éthers, des esters, des cétones et des composés aromatiques. De préférence, le solvant d'extraction est un solvant chloré ayant entre 1 et 10 atomes de carbone, noté ci-après en C1-C10, un éther ayant entre 2 et 10 atomes de carbone (C2-C10), un ester ayant entre 4 et 10 atomes de carbone (C4-C10), une cétone ayant entre 3 et 10 atomes de carbone (C3-C10), un aldéhyde entre 1 et 10 atomes de carbone (C1-C10), un composé aromatique C4-C10. De manière préférée, le solvant d'extraction est choisi parmi le dichlorométhane, le diéthyléther, le diisopropyléther, la méthyléthylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, le thiophène, l'anisole et le toluène. De manière très préférée, le solvant d'extraction est la méthylisobutylcétone.

Avantageusement, les flux de solvant organique produits aux étapes ultérieures peuvent être avantageusement recyclés à l'étape b) d'extraction. Ces flux de solvant organique peuvent contenir des impuretés produites au sein du procédé. Avantageusement, le solvant organique peut être distillé de manière périodique pour éviter l'accumulation desdites impuretés.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le flux de solvant d'extraction comprend, de préférence consiste en, un flux issu d'une des étapes du procédé selon l'invention. Selon ce mode de réalisation préférée, le flux de solvant d'extraction comprend, de préférence consiste en, au moins une fraction, de préférence la totalité, d'un effluent organique, avantageusement issu de l'étape d) de contre-extraction et recyclée vers l'étape b) d'extraction, la fraction ou totalité du effluent organique avantageusement issu de l'étape d) de contre-extraction pouvant éventuellement être mélangée à du solvant d'extraction frais, c'est-à-dire externe au procédé, pour constituer le flux de solvant d'extraction introduit à l'étape b).

L'étape b) d'extraction permet ainsi d'obtenir, d'une part, un flux aqueux appauvri en 5-HMF, appelé raffinat aqueux 5, qui contient une grande partie du DMSO contenu initialement dans

la charge, et d'autre part un flux organique enrichi en 5-HMF, appelé extrait organique intermédiaire 6, qui contient une grande partie du 5-HMF, initialement contenu dans la charge 1, et le solvant d'extraction. Cet extrait organique intermédiaire 6 peut également contenir du DMSO. De préférence, ledit extrait contient du 5-HMF et du DMSO dans un rapport pondéral, 5-HMF/DMSO, compris entre 50/50 et 95/05, de préférence entre 55/45 et 90/10, de préférence entre 60/40 et 85/15 et de manière préférée entre 65/35 et 80/20.

Avantageusement, l'extrait organique intermédiaire 6 est envoyé vers l'étape c) de contre-lavage.

Etape c) de contre-lavage

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

L'introduction d'un solvant aqueux à l'étape c) est réalisée de façon à mettre en œuvre le contre-lavage, selon les connaissances générales de l'homme du métier. L'introduction du solvant aqueux est réalisée de manière à ce que la quantité de solvant aqueux soit la plus faible possible de façon à réduire les coûts, mais suffisante pour garantir une teneur pondérale en DMSO dans le raffinat organique 8 faible et de préférence inférieure ou égale à 20,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, préférentiellement inférieure ou égale à 15,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de manière préférée comprise entre 0,01 et 15,0% poids par rapport au poids du 5-HMF, et de manière préférée entre 0,01 et 10,0% poids par rapport au poids du 5-HMF.

Avantageusement, le solvant aqueux de contre-lavage introduit à l'étape c) comprend plus de 95 % poids d'eau, de préférence plus de 98 % poids d'eau (100% étant le maximum). Le solvant aqueux peut éventuellement comprendre du DMSO. L'efficacité du contre-lavage est d'autant plus élevée que la quantité de DMSO présente dans le solvant aqueux de contre-lavage est faible. De manière préférée, le solvant aqueux peut comprendre du DMSO, de préférence moins de 1,0 % poids de DMSO, de préférence moins de 0,1 % poids de DMSO. Avantageusement, le solvant aqueux de contre-lavage est issu d'une étape optionnelle f) de traitement de mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé et/ou d'une étape optionnelle e) de concentration. Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le raffinat aqueux 5 composé d'eau et de DMSO produit à l'étape b) est traité avantageusement dans une étape f)

optionnelle qui comprend en particulier une distillation. Le distillat riche en eau 7 obtenu à l'issue de cette étape f) optionnelle est avantageusement utilisé comme solvant aqueux de contre-lavage à l'étape c), ledit distillat riche en eau pouvant également contenir une quantité résiduelle de DMSO, de préférence inférieure à 1 % poids et de manière préférée inférieure 0,1% poids de DMSO. La quantité résiduelle de DMSO est d'autant plus faible que la distillation de l'étape f) optionnelle est réalisée de manière efficace, en particulier avec un nombre d'étages de distillation supérieur à 10 et avec des taux de rebouillage et de reflux adaptés.

L'étape c) de contre-lavage est avantageusement une extraction liquide-liquide de l'extrait organique intermédiaire 6 obtenu à l'étape b) à contre-courant du solvant aqueux 7 introduit. Cette technique est bien connue de l'homme du métier. L'extraction peut être réalisée par exemple dans une batterie de mélangeurs-décanteurs, dans une colonne remplie de garnissage vrac ou structuré, dans une colonne pulsée, ou bien encore dans une colonne agitée.

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

Le rapport massique (poids/poids) en solvant aqueux par rapport à l'extrait organique intermédiaire 6 est de préférence de 0,04 à 5, de préférence entre 0,07 et 3, de préférence entre 0,1 et 1.

L'étape c) permet l'obtention d'un flux aqueux enrichi en DMSO, appelé contre-extrait aqueux intermédiaire 9, contenant de préférence au moins 60 % poids d'eau, de préférence au moins 80 % poids d'eau, et un raffinat organique 8 avantageusement appauvri en DMSO. Ledit contre-extrait aqueux intermédiaire 9 est avantageusement envoyé, en partie ou de préférence en totalité, vers l'étape a) de mélange. Le raffinat organique 8 obtenu présente une teneur pondérale en DMSO de préférence inférieure ou égale à 20,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 15,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF de préférence inférieure ou égale à 5,0 % poids par rapport au poids du 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 4,0 % poids par rapport au poids de 5-HMF, de préférence inférieure ou égale à 3,0 % poids par rapport au poids de 5-HMF.

Selon l'invention, le raffinat organique 8 produit à l'étape c) est envoyé à l'étape d) de contre-extraction.

Etape d) de contre-extraction

Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de contre-extraction du raffinat organique 8 par un flux aqueux 10, de manière à produire un contre-extrait aqueux 11 comprenant le 5-HMF et un effluent organique comprenant le solvant d'extraction.

Le contre-extrait aqueux 11 comprend le 5-HMF de préférence à une teneur supérieure ou égale à 40 % poids, de préférence supérieure ou égale à 50 % poids, par rapport à l'ensemble des composé organiques, c'est-à-dire par rapport à l'ensemble 5-HMF, DMSO et solvant d'extraction.

Avantageusement, le procédé selon l'invention permet l'obtention d'un contre-extrait aqueux de 5-HMF de très grande pureté, contenant une très faible quantité d'humines, en particulier à l'état de traces (c'est-à-dire non quantifiables, voire non détectées par chromatographie liquide HPLC), voire dépourvu d'humines.

L'introduction du flux aqueux 10 à l'étape d) est réalisée de façon à mettre en œuvre la contre-extraction selon les connaissances générales de l'homme du métier. La quantité du flux aqueux 10 introduite est ajustée de manière à être la plus faible possible de façon à réduire les coûts, mais suffisante pour garantir une contre-extraction efficace du 5-HMF. De préférence, au moins 90 % poids, de préférence au moins 95 % poids, de manière très préférée au moins 98 % poids, du 5-HMF contenus dans le raffinat organique 8 qui alimente l'étape d) sont contre-extraits et se retrouvent ainsi avantageusement dans le contre-extrait aqueux 11.

De préférence, la contre-extraction réalisée à l'étape d) est une extraction à contre-courant du raffinat organique 8 obtenu à l'issue de l'étape c) par un flux aqueux 10. Cette technique est bien connue de l'homme du métier. L'extraction peut être réalisée par exemple dans une batterie de mélangeurs-décanteurs, dans une colonne remplie de garnissage vrac ou structuré, dans une colonne pulsée, ou bien encore dans une colonne agitée.

L'étape d) de contre-extraction est de préférence réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 5 et 50°C, de préférence entre 10 et 40°C, de préférence entre 15 et 30°C, et en particulier à température ambiante (c'est-à-dire entre 18 et 25°C).

La proportion (poids/poids) du flux aqueux 10 par rapport au raffinat organique 8 est de préférence de 0,5 à 5, de préférence comprise entre 1,0 et 3,0, de préférence entre 1,5 et 2,5. De préférence, la quantité d'eau du flux aqueux ajoutée à l'étape d) de contre-extraction est supérieure à la quantité d'eau du solvant aqueux ajoutée à l'étape c) de contre-lavage.

Avantageusement, le flux aqueux 10 introduit à l'étape d) de contre-extraction comprend au moins 95 % poids d'eau, de préférence au moins 98 % poids d'eau (100% étant le maximum). Le flux aqueux peut éventuellement comprendre du DMSO. De manière préférée, le flux aqueux comprend moins de 1,0 % poids de DMSO, de préférence moins de 0,1 % poids de DMSO. Avantageusement, le solvant aqueux de contre-extraction est issu, au moins en partie, d'une étape optionnelle f) de traitement de mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé et/ou d'une étape optionnelle e) de concentration. Dans un mode de réalisation particulier de

l'invention, le raffinat aqueux 5 composé d'eau et de DMSO, produit à l'étape b), est traité, avantageusement dans une étape f) optionnelle qui comprend en particulier une distillation, et le distillat riche en eau obtenu à l'issue de cette étape f) optionnelle est avantageusement utilisé, au moins en partie, comme flux aqueux de contre-extraction à l'étape d), le distillat riche en eau obtenu à l'issue de cette étape f) optionnelle pouvant également contenir une quantité résiduelle de DMSO, de préférence inférieure à 1 % poids et de manière préférée inférieure à 0,1% poids de DMSO.

A l'issue de l'étape d) de contre-extraction, sont obtenus une solution aqueuse comprenant le 5-HMF, correspondant au contre-extrait aqueux 11, et un effluent organique comprenant le solvant d'extraction. Le procédé selon l'invention permet ainsi d'obtenir une solution aqueuse de 5-HMF de haute pureté, c'est-à-dire comprenant une très faible quantité d'humines, sous forme de traces, voire exempt d'humines.

Le contre-extrait aqueux 11 produit à l'étape d) peut avantageusement être envoyé, en tout ou en partie, à une étape e) optionnelle de concentration. L'effluent organique peut quant à lui être recyclé, en tout ou partie, vers l'étape b) d'extraction pour composer au moins une fraction du flux 4 de solvant d'extraction.

Etape e) optionnelle de concentration du contre-extrait

Avantageusement, le contre-extrait aqueux 11 peut être concentré en une solution aqueuse 12 concentrée de 5-HMF par élimination d'un effluent aqueux 13.

Avantageusement, la concentration de la solution aqueuse, c'est-à-dire l'élimination de l'effluent aqueux 13, est réalisée par toute méthode connue de l'homme du métier, comme par exemple par évaporation ou distillation ou encore osmose inverse.

Avantageusement, la solution aqueuse 12 concentrée de 5-HMF obtenue à l'issue de l'étape e) optionnelle comprend du 5-HMF, à une teneur supérieure ou égale à 30 % poids, de préférence supérieure ou égale à 40 % poids, de manière préférée supérieure ou égale à 50 % poids, et de l'eau. De manière préférée, la solution aqueuse 12 de 5-HMF obtenue à l'issue de l'étape e) optionnelle comprend au plus 90% poids de 5-HMF, de préférence au plus 85 % poids de 5-HMF et de manière préférée au plus 80% poids de 5-HMF, le complément à 100% étant très avantageusement essentiellement de l'eau. La solution aqueuse 12 de 5-HMF obtenue à l'issue de l'étape e) optionnelle comprend donc de manière très préférée au moins 10% poids d'eau, de préférence au moins 15 % poids d'eau, de manière préférée au moins 20% poids d'eau, et très préférentiellement jusqu'à 70% poids d'eau, en particulier jusqu'à 50% poids d'eau, notamment jusqu'à 30% poids d'eau. De manière préférée, la teneur en DMSO de solution aqueuse 12 concentrée est très faible, de préférence inférieure 0,1% poids,

préférentiellement inférieure à 500 ppm poids et de manière préférée inférieure à 100 ppm poids par rapport au poids de 5-HMF.

De préférence, l'effluent aqueux 13 obtenu à l'issue de l'étape e) optionnelle de concentration est composé essentiellement d'eau, de préférence à plus de 95 % poids d'eau, de préférence plus de 98 % poids d'eau (100% étant le maximum). L'effluent aqueux 13 peut avantageusement être recyclé vers les étapes c) de contre-lavage et/ou d) de contre-extraction.

Etape f) optionnelle de traitement des mélanges eau-DMSO

Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape optionnelle f) de traitement de mélanges eau-DMSO générés par les étapes du procédé selon l'invention, pour produire un effluent aqueux traité (appelé encore distillat), qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape c) de contre-lavage et/ou à l'étape d) de contre-extraction. Cette étape peut également produire un flux riche en DMSO et un flux impurétés.

La quantité résiduelle de DMSO dans l'effluent aqueux traité produit à l'issue de l'étape f) optionnelle est d'autant plus faible que la distillation est réalisée de manière efficace selon les connaissances de l'homme du métier.

Les mélanges eau-DMSO générés par le procédé désignent en particulier le raffinat aqueux 5 produit à l'étape b) et éventuellement le mélange eau-DMSO issu de l'étape optionnelle de déshydratation des sucres en 5-HMF lorsque le procédé intègre une telle étape.

Les mélanges eau-DMSO générés par le procédé désignent en particulier le raffinat aqueux 5 produit à l'étape b), et éventuellement le mélange eau-DMSO issu de l'étape optionnelle de déshydratation des sucres en 5-HMF lorsque le procédé intègre une telle étape.

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

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

La section de distillation met, quant à elle, avantageusement en œuvre une colonne à distiller ou bien plusieurs équipements séparés. De préférence, la section de distillation de l'étape f) optionnelle est avantageusement mise en œuvre dans une colonne de distillation, à une température en tête de colonne de préférence comprise entre 25 et 60°C, préférentiellement entre 45 et 55°C, par exemple d'environ 50°C, de préférence à une température en fond de

colonne comprise entre 80 et 120°C, préférentiellement entre 105 et 115°C, par exemple d'environ 110°C, de préférence à une pression comprise entre 0,001 et 0,05 MPa, préférentiellement entre 0,005 et 0,02 MPa et de manière préférée entre 0,008 et 0,012 MPa, et de préférence avec un taux de reflux compris entre 0,01 et 0,50, de manière préférée entre 0,05 et 0,10.

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

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

Les exemples et figures annexés ci-dessous illustrent l'invention sans en limiter la portée.

LISTE DES FIGURES

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

EXEMPLES

Exemple 1 : procédé selon l'invention

L'exemple 1 présente le procédé et les résultats obtenus par un exemple du procédé selon le mode de réalisation de l'invention de la figure 1.

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

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

L'effluent liquide issu de l'étape de déshydratation correspondant à la charge 1 est engagé dans une étape a) de mise en contact avec de l'eau, à température ambiante, de manière à obtenir un mélange qui contient un ratio massique DMSO/eau égal à 1.

Le mélange de l'étape a) est soumis à une étape de séparation liquide-solide, sur filtre Büchner équipé avec un filtre de toile de polypropylène avec une taille de pores de 10 µm. Cette étape de séparation liquide-solide est réalisée à température ambiante. Lors de l'étape de séparation liquide-solide, sont récupérés 7,5 g d'un résidu solide « humines »/kg de mélange filtré, ainsi qu'une phase liquide homogène correspondant au mélange aqueux 3. Le mélange aqueux 3 est composé de 43 % poids de DMSO, 12 % poids de 5-HMF, 43 % poids d'eau et comprend des impuretés (environ 2% poids d'humines).

Le mélange aqueux 3 issu de l'étape a) est soumis à une étape b) d'extraction liquide-liquide à contre-courant dans une colonne agitée (Type ECR ou Kühni) en verre comprenant 8 tronçons de 225 mm de haut et de diamètre interne de 32 mm, ainsi qu'un décanteur inférieur et un décanteur supérieur. La hauteur utile est d'environ 1,8 m et la hauteur totale de la colonne

est de 2,60 m. Le volume total est d'environ 3 litres. Le solvant organique d'extraction est le méthylisobutylcétone (ou MIBK pour methylisobutylketone en terme anglosaxon). Le mélange aqueux 3 est introduit en partie supérieure du dispositif et dispersé dans la phase organique ascendante. Les débits en entrée de colonne sont fixés à 2,2 kg/h pour la phase DMSO-eau et à 4,1 Kg/h pour le solvant organique. La proportion (poids/poids) de solvant MIBK est de 1,9 par rapport au mélange aqueux 3 issu de l'étape b). La température est de 20°C et la vitesse d'agitation de 300 rpm.

On récupère à l'issue de l'étape b), un raffinat aqueux 5 appauvri en 5-HMF contenant environ 48 % poids d'eau, 48,5 % poids de DMSO, 0,4 % poids de 5-HMF, 1,8 % poids de MIBK et des impuretés humines, et un extrait organique intermédiaire 6 enrichi en composés furaniques contenant 2,8 % poids de DMSO, 5,9 % poids de 5-HMF (soit un rapport pondéral 5-HMF/DMSO d'environ 68/32) et 91,3 % poids de MIBK. Le rendement d'extraction est de 97 % pour le 5-HMF et de 13 % pour le DMSO.

L'extrait organique intermédiaire 6 issu de l'étape b) d'extraction liquide-liquide est soumis à une étape c) de contre-lavage dans un même type de dispositif d'extraction (colonne agitée Type ECR ou Kühni). Ledit extrait organique est dispersé dans la phase descendante d'eau pure, à 21,5°C. Les débits en entrée de colonne sont fixés à 5 kg/h pour l'extrait organique et à 1,5 kg/h pour la phase aqueuse. La proportion (poids/poids) d'eau introduite comme solvant aqueux de contre-lavage par rapport à l'extrait organique intermédiaire est de 0,3.

On récupère à l'issue de l'étape c) de contre-lavage, un contre-extrait aqueux intermédiaire 9 enrichi en DMSO contenant 86 % poids d'eau, 7 % poids de DMSO, 5 % poids de 5-HMF et 2 % poids de MIBK, et un raffinat organique 8, contenant 0,092 % poids de DMSO, 4,3 % poids de 5-HMF, (soit 2,1 % poids de DMSO par rapport au poids de 5-HMF) et 88 % poids de MIBK, soit un rendement de contre-lavage de 27 % poids pour le 5-HMF et de 95 % poids pour le DMSO.

Le raffinat organique 8 issu de l'étape c) de contre-lavage est soumis à une étape d) de contre-extraction liquide-liquide dans un même type de dispositif d'extraction (colonne agitée Type ECR ou Kühni). Ledit raffinat organique 8 est dispersé dans la phase descendante d'eau pure, à 21,5°C et 300 rpm. Les débits en entrée de colonne sont fixés à 2,2 kg/h pour le raffinat organique et à 4,4 kg/h pour la phase aqueuse. La proportion (poids/poids) d'eau introduite à l'étape d) par rapport au raffinat organique 8 est de 2.

A l'issue de l'étape d) de contre-extraction, sont récupérés : un raffinat organique appauvri en 5-HMF contenant 0 % poids de DMSO, 0,15 % poids de 5-HMF et 96 % poids de MIBK, et une solution aqueuse 11 enrichie en 5-HMF contenant 0,045 % poids de DMSO, 2,0 % poids de 5-HMF, 1,6 % poids de MIBK et environ 96,4 % poids d'eau. Le rendement d'extraction est

de 97 % pour le 5-HMF. La solution aqueuse 11 ne comprend pas d'humines ou seulement sous forme de traces (non détectées par chromatographie en phase liquide ou HPLC).

La solution aqueuse 11 est ensuite concentrée par distillation pour obtenir une solution aqueuse 12 concentrée comprenant 78% poids de 5-HMF et un effluent aqueux 13.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production d'une solution aqueuse de 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- une étape a) de mise en contact d'une charge (1) comprenant du 5-HMF et du diméthoxysulfoxyde (DMSO), avec au moins une fraction du contre-extrait aqueux intermédiaire (9) avantageusement issu de l'étape c), de manière à obtenir au moins un mélange aqueux (3),
- une étape b) d'extraction liquide-liquide du mélange aqueux (3) obtenu à l'issue de l'étape a) en présence d'un flux (4) de solvant d'extraction, de manière à produire un raffinat aqueux (5) et un extrait organique intermédiaire (6),
- une étape c) de contre-lavage de l'extrait organique intermédiaire (6) par un solvant aqueux (7), de manière à produire le contre-extrait aqueux intermédiaire (9) et un raffinat organique (8) qui comprend le 5-HMF et un solvant organique,
- une étape d) de contre-extraction liquide-liquide du raffinat organique (8) obtenu à l'issue de l'étape c) par un flux aqueux (10), de manière à produire un effluent organique et un contre-extrait aqueux (11).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la contre-extraction réalisée à l'étape d) est une extraction à contre-courant du raffinat organique (8) obtenu à l'issue de l'étape c) par le flux aqueux (10).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'étape d) est réalisée à une température comprise entre 0 et 60°C, de préférence entre 15 et 30°C.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel à l'étape d), la proportion pondérale du flux aqueux (10) par rapport au raffinat organique (8) est de 0,5 à 5, de préférence comprise entre 1,0 et 3,0, de préférence entre 1,5 et 2,5.

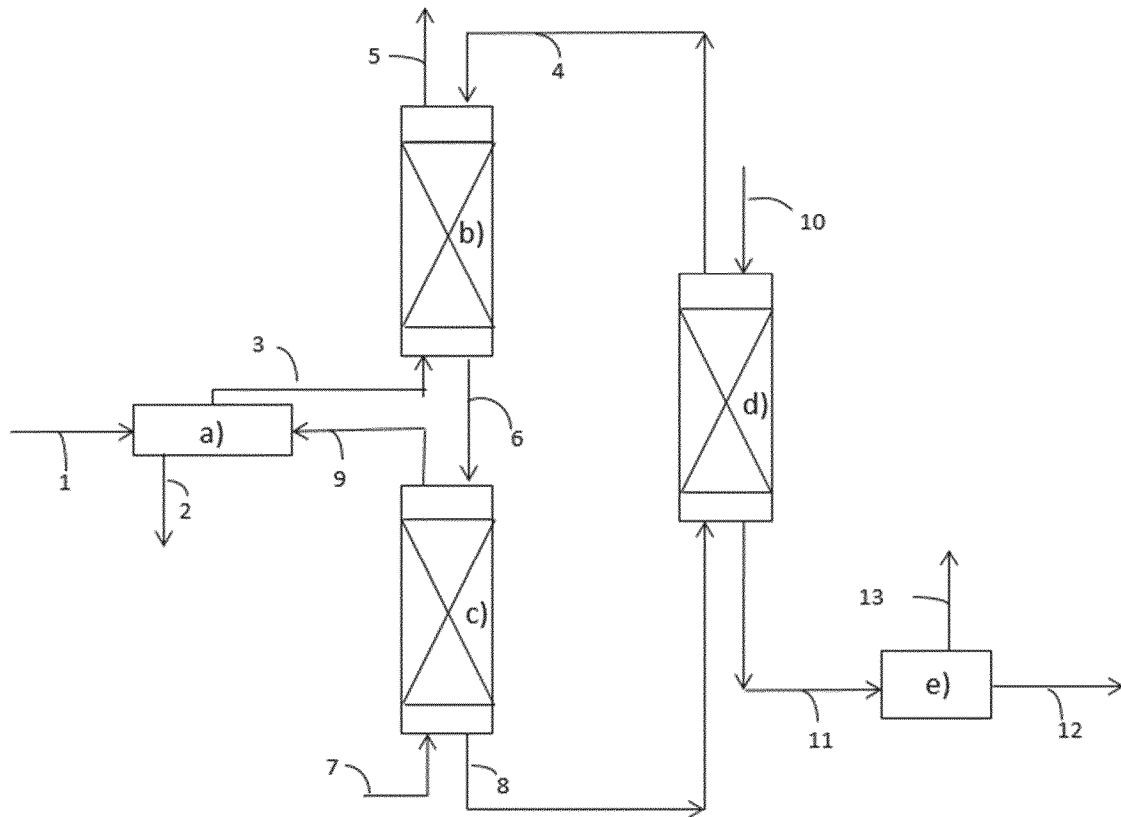
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la quantité d'eau du flux aqueux (10) ajoutée à l'étape d) de contre-extraction est supérieure à la quantité d'eau du solvant aqueux (7) ajoutée à l'étape c) de contre-lavage.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le flux aqueux (10) introduit à l'étape d) de contre-extraction comprend au moins 95 % poids d'eau, de préférence au moins 98 % poids d'eau.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape e) de concentration du contre-extrait aqueux (11) issu de l'étape d) par élimination d'un effluent aqueux (13), pour produire une solution aqueuse concentrée (12) comprenant du 5-HMF.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant d'extraction est choisi parmi le dichlorométhane, le diéthyléther, le diisopropyléther, la méthyléthylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone, le thiophène, l'anisole et le toluène, de manière très préférée la méthylisobutylcétone.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel dans l'étape c) de contre-lavage, le rapport pondéral en solvant aqueux (7) par rapport à l'extrait organique intermédiaire (6) est de 0,04 à 5, de préférence entre 0,07 et 3, de préférence entre 0,1 et 1.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape optionnelle de déshydratation des sucres en 5-HMF, située en amont de l'étape a), de préférence par mise en contact d'une charge sucre comprenant un ou plusieurs sucres avec du DMSO et un catalyseur acide de déshydratation, de préférence à une température comprise entre 50 et 150°C et de préférence à une pression comprise entre 1 et 0,001 MPa.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant une étape optionnelle f) de traitement des mélanges eau-DMSO produits au sein du procédé, pour produire un effluent aqueux traité, qui peut être utilisé en tout ou partie à l'étape c) de contre-lavage, et/ou à l'étape e).

Figure 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/084588

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C07D 307/46**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019052937 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 21 March 2019 (2019-03-21) cited in the application pages 1-5; claims 1, 3, 6, 8; examples	1-11
A	FR 2669635 A1 (FURCHIM [FR]) 29 May 1992 (1992-05-29) cited in the application pages 1-4; claims 1, 2, 7, 15; examples	1-11

☐ 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

26 January 2023

Date of mailing of the international search report

06 February 2023

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Ladenburger, Claude

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/084588

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019052937	A1	21 March 2019	CN	111526931	A	11 August 2020
				EP	3684487	A1	29 July 2020
				FR	3071172	A1	22 March 2019
				PL	3684487	T3	31 January 2022
				US	2020262803	A1	20 August 2020
				WO	2019052937	A1	21 March 2019
FR	2669635	A1	29 May 1992	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2022/084588

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07D307/46 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, 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
A	WO 2019/052937 A1 (IFP ENERGIES NOUVELLES [FR]) 21 mars 2019 (2019-03-21) cité dans la demande pages 1-5; revendications 1, 3, 6, 8; exemples	1-11
A	FR 2 669 635 A1 (FURCHIM [FR]) 29 mai 1992 (1992-05-29) cité dans la demande pages 1-4; revendications 1, 2, 7, 15; exemples	1-11
☐ 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 26 janvier 2023		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 06/02/2023
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 Ladenburger, Claude

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/084588

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019052937 A1	21-03-2019	CN 111526931 A	11-08-2020
		EP 3684487 A1	29-07-2020
		FR 3071172 A1	22-03-2019
		PL 3684487 T3	31-01-2022
		US 2020262803 A1	20-08-2020
		WO 2019052937 A1	21-03-2019

FR 2669635 A1	29-05-1992	AUCUN	
