



T H E S E

Présentée

à l'université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie organique

par

Solenne DESPAX-MACHEFEL
Ingénieur ENSCR

le 5 décembre 2013

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR),
Agro industrie Recherches et Développement (ARD)**

DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES DE SYNTHESE D'HYDROXYMETHYLFURFURAL A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Composition du jury :

J.-L. DUBOIS	Docteur, Directeur scientifique, société ARKEMA	Rapporteur
F. JEROME	Directeur de recherche au CNRS, Université de Poitiers	Rapporteur
J. LE BRAS	Directeur de recherche au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury
J. MUZART	Directeur de recherche émérite au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
B. ESTRINE	Docteur, Responsable du département Chimie Verte, Société ARD	Invité

THESE

Présentée

à l'université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Chimie organique

par

Solenne DESPAX-MACHEFEL
Ingénieur ENSCR

le 5 décembre 2013

**Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR),
Agro industrie Recherches et Développements (ARD)**

DEVELOPPEMENT DE METHODOLOGIES DE SYNTHESE D'HYDROXYMETHYLFURFURAL A PARTIR DE BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE

Composition du jury :

J.-L. DUBOIS	Docteur, Directeur scientifique, société ARKEMA	Rapporteur
F. JEROME	Directeur de recherche au CNRS, Université de Poitiers	Rapporteur
J. LE BRAS	Directeur de recherche au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Président du jury
J. MUZART	Directeur de recherche émérite au CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de thèse
B. ESTRINE	Docteur, Responsable du département Chimie Verte, Société ARD	Invité

A Florent

A Morgane et Primaël
A mes parents et grands-parents

Il n'existe pas de grand talent sans une grande volonté.

H. de Balzac

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'entreprise ARD (Agro-industrie Recherche et Développement), centre de R&D privé mutualisé dans le domaine des biotechnologies et de la chimie du végétal. Je tiens donc à remercier personnellement Messieurs **Yvon LE HENAFF** et **Dominique DUTRARTRE**, respectivement directeur et président de la société ARD pour leur accueil chaleureux. Je remercie sincèrement et très chaleureusement le **Dr. Boris ESTRINE**, directeur du service Chimie Verte de la société et encadrant de ma thèse. Ton accueil, tes conseils, ton aide et ton dynamisme m'ont été d'une très grande force tout au long de ces trois années. Je tiens également à remercier le **Dr. Sinisa MARINKOVIC**, co-encadrant de ma thèse, pour ses conseils aiguillés qui m'ont aidé pour réaliser ces travaux. Vous avez été toujours disponibles et à l'écoute pour m'aider à bien mener cette thèse, je vous remercie du fond du cœur. Sans vous, ce travail n'aurait pas été possible.

Ce travail a été co-encadré par l'université de Reims Champagne-Ardenne et plus particulièrement par l'équipe de Méthodologie en Synthèse Organique (MSO) de l'Institut de Chimie Moléculaire (ICMR). Je tiens donc à remercier monsieur **Xavier COQUERET**, directeur de l'unité de recherche, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse. Je remercie plus particulièrement le **Pr. Jacques MUZART**, mon directeur de thèse, qui a guidé mes travaux. Vos conseils ont été essentiels à la réalisation de ce travail. Je tiens également à remercier le **Dr. Jean LE BRAS**, qui s'est largement impliqué dans ces travaux et dont les conseils ont été d'une grande aide. J'adresse mes remerciements au **Dr. Nobert HOFFMANN**, qui a été présent tout au long de ces trois années et qui a donné un regard extérieur sur ces travaux.

Je tiens à remercier le **Dr. Jean-Luc DUBOIS**, directeur scientifique de la société Arkéma ainsi que, le **Dr. François JEROME**, directeur de recherche au CNRS à l'institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers de m'avoir fait l'immense honneur de consacrer leurs temps précieux à la lecture de ce mémoire, et de l'avoir jugé en tant que rapporteurs.

Les résultats présentés dans ce mémoire sont évidemment le fruit d'un travail d'équipe. Je tiens donc à remercier particulièrement les membres de l'équipe Chimie Verte d'ARD. Tout

d'abord merci à **Magali LIMOUSIN** pour son dévouement, sa gaieté et tous ses conseils sur le plan professionnel et personnel. Merci à **Nicolas HAUSSER** pour son aide précieuse, sa capacité à solutionner tous les problèmes et sa joie de vivre communicative. Merci à **Jérémy KUBIK** pour son expérience de la production et son sens critique des choses qui ont été très formateurs. Je tiens également à remercier **Thomas BLETZACKER** pour sa quiétude à toutes épreuves et pour tous ses kilomètres courus ensemble. Merci également à **Camille LUDOT et Caroline LAUGEL**, collègues doctorantes, pour avoir partagé ces trois années remplies d'émotions, de fou rire mais également de moments plus durs. Je tiens à remercier **Nicolas LAMBOUR** qui a passé quelques mois au sein de notre équipe et qui a travaillé sur mon sujet. Ta rigueur et ta volonté ont contribué à mener à bien ces travaux de recherche et je t'en suis reconnaissante. Un grand merci également à **Carole MAURER** qui fut ma stagiaire pendant 6 mois. J'ai beaucoup apprécié ta motivation et ton enthousiasme tout au long de ce temps à travailler ensemble. Tes travaux ont été d'une grande aide pour la réalisation de cette thèse, je t'en remercie vivement. Enfin, je remercie également **Guillaume CAMUS**, technicien de l'équipe de chimie.

Merci aussi à l'équipe analytique d'ARD dirigée par **Marianne DARGELOS**. Un merci tout particulier à **Patrice TESTE** pour tous ces bons moments et sa disponibilité et à **Sandrine RICHARD** pour sa patience et sa réactivité.

Et plus largement merci à toutes les équipes des deux sociétés ARD et Soliance avec une attention toute particulière pour **Farida ZBIB, Aude GENTIL, Erell KUBIK, Aurélien TROIANO, Damien DELMAS, Brice CORNU, Arnaud GUILLERET, Gerald HOSTANIOL et Damien AUBRY**.

Merci aux membres de la société Wheatoleo, **Cédric ERNENWEIN et Lucie CHELAN** pour leur sympathie et leur présence à nos côtés.

Et à ceux qui sont partis, **Ségoène RICHARD, Lucie POIDEVIN et Mickael AGACH**, un très chaleureux merci pour tout ce que nous avons partagé ensemble.

Je remercie l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie et la société ARD pour l'aide technique et financière dont ils m'ont fait bénéficier.

Un grand merci à **Luc DEMUYNCK**, mon ancien maître de stage de la société Servier, qui m'a donnée le goût de la recherche et qui a toujours été de très bons conseils.

Et enfin je tiens à remercier mes proches, qui m'ont permis d'arriver jusqu'ici: **mes parents**, (toujours là, même à des kilomètres), **ma grand-mère** et **mon grand-père** qui ont toujours cru en moi, ma sœur **Morgane** et mon frère **Primaël**. Je remercie également tous mes amis d'enfance ou de l'Ecole de Chimie de Rennes : **Pauline, Mantia, Sidiky, Céline, Catherine, Célia, Manon, Raphaël, Norman, Nicolas, Roger, Maxime** et **Marc**, pour tous les bons moments passés ensemble et qui ne sont pas finis bien sûr ! Enfin merci à **Florent** pour avoir toujours été présent et m'avoir soutenue pendant toutes ces années.

Résumé

L'acide furan-2,5-dicarboxylique (FDCA) a été répertorié en 2010 comme l'une des 10 principales molécules bio-sourcées, pouvant servir de bloc de construction moléculaire pour remplacer l'acide téréphtalique d'origine pétrochimique, dans la production des polyesters à base de végétal. Ce composé fait partie de la famille des furanes et est obtenu après déshydratation et oxydation de sucres. Une des voies de synthèse utilise un intermédiaire clé, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). Cependant, il n'existe aujourd'hui aucune production industrielle du HMF, en raison de sa réactivité intrinsèque. La formation de ce composé représente ainsi une des étapes limitantes dans la production de FDCA. Dans ce contexte, nous avons envisagé de nouvelles stratégies de synthèse du HMF économiquement favorables et respectueuses de l'environnement. L'étude de la déshydratation des monosaccharides présents en abondance dans la biomasse lignocellulosique a tout d'abord été effectuée. Les voies de synthèse ont été choisies dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et les coûts de production ont été minimisés afin d'obtenir le HMF à un prix compétitif. Des cristaux de HMF d'une pureté suffisante, pour une application industrielle, ont ainsi été fournis à partir de D-fructose, après une synthèse dans le diméthylsulfoxyde sans catalyseur et une extraction liquide-liquide du composé. Le recyclage des solvants organiques utilisés pour la synthèse et pour l'extraction représente un réel avantage du procédé. A partir de D-glucose, la synthèse en milieu organique en deux étapes, sans purification intermédiaire, mais avec seulement une filtration, fournit un sirop de HMF concentré. Le catalyseur utilisé pour l'étape d'isomérisation du D-glucose en D-fructose a été recyclé avec succès. La conversion directe de la cellulose en HMF, dans un milieu contenant un solvant organique, a ensuite été abordée. La stratégie mise en place s'inscrit dans une démarche d'éco-conception visant à obtenir le HMF à partir de biomasse lignocellulosique, sans traitement préalable. L'accessibilité de la cellulose par sa solubilisation dans le milieu réactionnel est le premier défi à relever pour sa conversion ultérieure. La combinaison d'un catalyseur chloré et d'un système composé d'un sel d'ammonium et d'un solvant organique a été efficace pour produire le HMF. Du point de vue de la chimie durable, ce procédé présente de réels avantages tels que l'utilisation de réactifs (sel d'ammonium et catalyseur) peu onéreux et une production de HMF à partir de matières premières renouvelables. L'adaptation de cette méthode à la biomasse lignocellulosique a fourni des rendements modestes mais encourageants pour la suite des travaux.

Mots clés : 5-hydroxyméthylfurfural, D-fructose, D-glucose, cellulose, diméthylsulfoxyde, déshydratation, isomérisation, extraction, solubilisation

Abstract

2,5-Furan dicarboxylic acid (FDCA) was listed in 2010 as one of the top 10 bio sourced molecules which can serve as a building block to replace the petrochemical terephthalic acid in the production of polyesters based-plant. This compound belongs to the family of furans and can be obtained after dehydration and oxidation of sugars. One way of synthesis uses a key intermediate, 5-hydroxymethylfurfural (HMF). However, there is currently no commercial production of HMF because of its intrinsic reactivity. The formation of this compound thus represents one of the limiting steps in the production of FDCA. In this context, we have explored new strategies for the synthesis of HMF which could be economically and environmentally favorable. The study of the dehydration of monosaccharides which are abundant in lignocellulosic biomass was first carried out. Synthetic routes have been selected in view of a possible industrial development and in order to reduce as possible as we can the cost of production to obtain the HMF at a competitive price. Crystals of HMF with sufficient purity for industrial applications has been supplied from D-fructose after a synthesis in dimethylsulfoxide without catalyst and after a liquid-liquid extraction. Recycling of organic solvents used for the synthesis and the extraction represents a real benefit for this process. From D-glucose, a synthesis in organic medium in two steps without purification but only filtration afforded a syrup of concentrated HMF. The catalyst used for the isomerization step of the D-glucose into D-fructose was successfully recycled. The direct conversion of cellulose into HMF in a medium composed of an organic solvent was then approached. The implemented strategy is part of an eco-design approach to get the HMF from lignocellulosic biomass, without pretreatment. Accessibility of cellulose by its dissolution in the reaction medium was the first challenge for subsequent conversion. The combination of a chloride catalyst and a system composed of an ammonium salt and an organic solvent was effective to produce HMF. From the view point of sustainable chemistry, this method gathers noticeable advantages such as use of cheap ammonium additive, cheap and naturally abundant metal and allows production of HMF from renewable raw materials. The adjustment method to the lignocellulosic biomass has provided modest but encouraging yields for further work.

Key words : 5-hydroxymethylfurfural, D-fructose, D-glucose, cellulose, dimethylsulfoxide, dehydration, isomerization, extraction, dissolution

Abréviations

ARD: Agro-industrie Recherche et Développement

[BMIM] : 1-butyl-3-méthylimidazolium

CPG : chromatographie en phase gazeuse

DCM : dichlorométhane

DFF: 2,5-diformylfurane

DHMF: 2,5-dihydroxyméthylfurane

DMA : diméthylacétamide

DMF : diméthylformamide

2,5-DMF: 2,5-diméthylfurane

DMSO: diméthylsulfoxyde

DMTHF: 2,5-diméthyltétrahydrofurane

EG : éthylène glycol

[EMIM] : 1-éthyl-3-méthylimidazolium

FA : acide formique

FDCA : acide 2,5-furandicarboxylique

[HMIM] : 1-hexyl-3-méthylimidazolium

HMF : 5-hydroxyméthylfurfural

HPLC : chromatographie liquide à haute performance

HPLIC : chromatographie liquide ionique à haute performance

LA : acide lévulinique

MF: 2-méthylfurane

MIBK : méthylisobutylcétone

MS : matière sèche

MTHF: 2-méthyltétrahydrofurane

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone

O₂ : dioxygène

PEF : poly(éthylène furandicarboxylate)

PET : poly(éthylène téréphtalate)

PET-ran-PEF: poly(éthylène téréphtalate) copolymérisé avec poly(éthylène furandicarboxylate)

PG : propylène glycol

PTF: polytriméthylène furandicarboxylate

PTT: polytriméthylène téréphtalate

PBF : polybutylène furandicarboxylate

PBT: polybutylène téréphtalate

PHF : polyhexylène furandicarboxylate

PHT : polyhexylène téréphtalate

POF : polyoctylène furandicarboxylate

POT : polyoctylène téréphtalate

TBMBBr : bromure de tributyl méthylammonium

TBMCl : chlorure de tributyl méthylammonium

TEABr : bromure de tétraéthylammonium

TEACl : chlorure de tétraéthylammonium

THF : tétrahydrofurane

TPA: acide téréphtalique

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	35
CHAPITRE I : OBJECTIFS ET GENERALITES	43
CHAPITRE II : DESHYDRATATION DE MONOSACCHARIDES SANS CATALYSEUR DANS UN SOLVANT ORGANIQUE PAR CHAUFFAGE CONVENTIONNEL ET SOUS IRRADIATION MICRO-ONDES POUR LA PRODUCTION DE COMPOSES FURANIQUES.....	85
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES DE DESHYDRATATION DU D-GLUCOSE EN HMF DANS LE DMSO.....	133
CHAPITRE IV : CONVERSION DIRECTE DE LA CELLULOSE EN HMF DANS UN MILIEU CONTENANT DU DMSO	163
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	197
ANNEXE : VALORISATION DU TRAVAIL	199

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	35
CHAPITRE I : OBJECTIFS ET GENERALITES	43
INTRODUCTION.....	43
I.1. BIOMASSE	44
<i>I.1.1. Définition, composition et source</i>	<i>44</i>
I. 1. 1. 1. Cellulose	45
I.1. 1. 2. Hémicellulose	47
I.1.1.3. Lignine.....	48
<i>I.1.2. Valorisation de la biomasse pour la production d'énergie ou de produits chimiques.48</i>	
I.2. CONVERSION DE LA BIOMASSE	49
<i>I.2.1. Conversion de la biomasse en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et en furfural.....</i>	<i>50</i>
I. 2.1.1. Production de HMF	50
I.2.1.1.1. A partir de monosaccharides.....	50
I.2.1.1.2. A partir de polysaccharides	55
I.2.1.1.3. A partir de cellulose	56
I.2.1.2. Production de furfural.....	58
I.2.1.2.1. A partir de monosaccharides.....	58
I.2.1.2.2. A partir de polysaccharides	60
I.1.2.2.3. A partir des hémicelluloses	61
I.2.1.3. Production de composés furaniques à partir de biomasse lignocellulosique	64
<i>I.2.2. Applications potentielles de ces deux composés et de leurs dérivés</i>	<i>65</i>
<i>I.2.3. Production de polyesters verts à partir de l'acide 2,5 furandicarboxylique (FDCA)</i>	<i>69</i>
I.3. SUJET DE LA THESE	73
REFERENCES	75
CHAPITRE II : DESHYDRATATION DE MONOSACCHARIDES SANS CATALYSEUR DANS UN SOLVANT ORGANIQUE PAR CHAUFFAGE CONVENTIONNEL ET SOUS IRRADIATION MICRO- ONDES POUR LA PRODUCTION DE COMPOSES FURANIQES.....	85
INTRODUCTION.....	85
II. 1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA DESHYDRATATION DE MONOSACCHARIDES	86
<i>II.1.1. Déshydratation non catalysée.....</i>	<i>86</i>
<i>II.1.2. Utilisation des micro-ondes pour la synthèse du HMF</i>	<i>89</i>
II.1.2.1. Les micro-ondes en synthèse organique	89
II. 1.2.2. L'utilisation des micro-ondes pour la déshydratation	90
<i>II.1.3. Effet des solvants sur la déshydratation</i>	<i>92</i>

II.2. PRODUCTION DE DERIVES FURANIQUES	95
<i>II.2.1. Réaction du D-fructose</i>	96
II.2.1.1. Etude de la déshydratation du D-fructose dans différents solvants organiques ..	96
II.2.1.2. Etude de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO.....	99
II.2.1.2.1. Etude de la puissance des irradiations micro-ondes	99
II.2.1.2.2. Etude de l'effet de la concentration en D-fructose	101
II.2.1.2.3. Etude de l'influence de la température et de l'atmosphère	101
II.2.1.3. Extraction du HMF produit par déshydratation du D-fructose dans le DMSO ...	107
<i>II.2.2. Réaction d'autres hexoses ou cétohexoses et polysaccharides dans le DMSO</i>	115
<i>II.2.3. Réaction des pentoses dans le DMSO</i>	118
CONCLUSION	120
PARTIE EXPERIMENTALE.....	121
REFERENCES	128
CHAPITRE III : DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES METHODES DE DESHYDRATATION DU D-GLUCOSE EN HMF DANS LE DMSO.....	133
INTRODUCTION.....	133
III.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR L'ISOMERISATION DU D-GLUCOSE EN D-FRUCTOSE.....	134
III.2. DEVELOPPEMENT D'UN PROCEDE EN DEUX ETAPES POUR LA PRODUCTION DE HMF A PARTIR DE D-GLUCOSE	139
<i>III. 2. 1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose dans le DMSO</i>	139
<i>III.2.2. Déshydratation du mélange de sucres issu de l'isomérisation</i>	146
<i>III.2.3. Extraction du HMF issu du procédé d'isomérisation-déshydratation</i>	149
CONCLUSION	152
PARTIE EXPERIMENTALE	153
REFERENCES	158
CHAPITRE IV : CONVERSION DIRECTE DE LA CELLULOSE EN HMF DANS UN MILIEU CONTENANT DU DMSO.....	163
INTRODUCTION.....	163
IV. 1. ETUDE PRELIMINAIRE SUR LA CONVERSION DE LA CELLULOSE DANS LE DMSO	164
IV. 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR DES MILIEUX CONTENANT DES SOLVANTS ORGANIQUES PERMETTANT DE SOLUBILISER LA CELLULOSE	166
IV. 3. ETUDE DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE DANS UN MILIEU REACTIONNEL A BASE DE DMSO.....	168
<i>IV. 3. 1. Etude de la solubilisation de la cellulose dans un milieu contenant du DMSO</i>	168
IV. 3.1.1. Solubilisation des sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO	169
IV.3.1.2. Solubilisation de la cellulose dans les différents milieux	170
<i>IV. 3. 2. Etude de la conversion de la cellulose solubilisée dans un milieu contenant du DMSO et du chlorure de tétraéthyl-ammonium (TEACI)</i>	173

IV. 3. 2. 1. Effet de la température et du temps de réaction	173
IV. 3. 2. 2. Effet du catalyseur sur la production de HMF à partir de cellulose	177
IV. 3. 2. 3. Etude de différentes conditions réactionnelles sur la production de HMF à partir de cellulose en présence d'AlCl ₃	179
IV. 3. 2. 3. 1. Effet de la quantité d'eau	179
IV. 3. 2. 3. 2. Effet de la concentration en catalyseur	180
IV. 3. 2. 3. 3. Effet de la concentration initiale de cellulose	182
IV. 3. 2. 4. Effet des sels d'ammonium sur la conversion de l'amidon et de la cellulose en HMF dans le DMSO	183
IV. 3. 2. 5. Séparation du HMF par extraction liquide-liquide.....	184
IV. 4. UTILISATION DE LA METHODE DEVELOPEE SUR LA CELLULOSE POUR LA PRODUCTION DE FURANES A PARTIR DE BIOMASSE	186
CONCLUSION	188
PARTIE EXPERIMENTALE	189
REFERENCES	192
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	197
ANNEXE : VALORISATION DU TRAVAIL	199

Table des illustrations

Chapitre I

Figures

Figure I. 1. Conversion de la biomasse lignocellulosique en molécules chimiques d'intérêt

Figure I.2. Représentation caractéristique de la biomasse

Figure I.3. Représentation de la structure du polymère de cellulose

Figure I.4. Modèle moléculaire des hémicelluloses

Figure I.5. Unités constructives de la lignine

Figure I.6. Structures chimiques du TPA et du FDCA et de leurs polyesters respectifs PET et PEF obtenus par polycondensation avec l'éthylène glycol

Schémas

Schéma I.1. Voie de synthèse du HMF à partir de la cellulose

Schéma I.2. Schémas réactionnels de formation de HMF à partir de D-fructose : voie cyclique (A) et voie acyclique (B)

Schéma I.3. Intermédiaires réactionnels suivant la voie cyclique de formation du HMF

Schéma I.4. Mécanisme de formation du HMF à partir du D-glucose

Schéma I.5. Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose

Schéma I.6. Voies de synthèses par hydrogénation du furfural et du HMF

Schéma I.7. Méthodologie de synthèse du HMF à partir de la cellulose

Tableaux

Tableau I.1. Conversion du D-fructose et de l'inuline en HMF dans différents solvants en présence de divers inducteurs acides

Tableau I.2. Conversion du D-glucose et des di ou polysaccharides correspondants en HMF dans différents solvants en présence de divers catalyseurs

Tableau I.3. Conversion de la cellulose en présence de divers catalyseurs dans l'eau ou dans un solvant organique

Tableau I.4. Conversion de la cellulose dans différents liquides ioniques

Tableau I.5. Conversion du D-xylose en furfural

Tableau I.6. Conversion du xylane en furfural

Tableau I.7. Propriétés physiques de différents polyesters obtenus à partir d'acide téréphtalique et leurs homologues furaniques mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (TGA)

Chapitre II :

Figures

Figure II.1. Représentation schématique du fractionnement de la biomasse

Figure II.2. Paramètres de Hansen de divers solvants définis par l'expression du paramètre partiel de polarité (δ_p) en fonction du paramètre partiel de liaison hydrogène (δ_H)⁴⁸

Figure II.3. Cinétique de réaction du D-fructose (10 wt%) dans du DMSO pur et dans du DMSO préalablement chauffé à 110°C

Figure II.4. Cinétiques des réactions de déshydratation du D-fructose dans différents milieux à base de DMSO

Figure II.5. Application théorique du procédé d'extraction de Dumesic sur la synthèse du HMF dans le DMSO à partir de D-fructose

Figure II.6. Représentation schématique d'un évaporateur couche mince

Figure II.7. Procédé d'extraction du HMF issu de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO

Figure II.8. Bilan des extractions du milieu brut issu de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO

Figure II.9. Etude des effets de l'eau sur les rendements en HMF (■) et en LA (▲) au cours de la réaction de l'inuline sous irradiations micro-onde. Conditions de réaction : Inuline (0.5 g, 10 wt%), MO : 700W, a) H₂O (0 wt%), b) H₂O (4 wt%), c) H₂O (10 wt%). Avec 10 wt% d'eau, seules des traces de LA sont détectées

Figure I.10. Spectre RMN ¹H des cristaux de HMF

Schémas

Schéma II.1. Réhydratation du HMF en acides lévulinique et formique

Schéma II.2. Mécanisme de déshydratation du D-fructose catalysée par le DMSO proposé par Amarasekara

Schéma II.3. Produits issus de la catalyse basique du D-glucose

Schéma II.4. Proposition de mécanisme inspirée des travaux de Caratzoulas et Vlachos

Schéma II.5. Déshydratation de l'inuline en HMF

Tableaux

- Tableau II.1. Déshydratation du D-fructose en HMF en absence de catalyseur
- Tableau II.2. Avantages du chauffage sous irradiations micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel
- Tableau II.3. Avantage du chauffage sous irradiations micro-ondes pour la déshydratation du D-fructose non catalysée
- Tableau II.4. Conversion du D-fructose en HMF dans différents solvants organiques sous irradiation micro-ondes
- Tableau II.5. Valeurs de Loss tangents ($\tan \delta$) de différents solvants (2.5 GHz, 20°C)
- Tableau II.6. Etude de la stabilité du HMF dans différents solvants organiques
- Tableau II.7. Déshydratation du D-fructose dans le DMSO sous différentes puissances d'irradiations micro-ondes (MO)
- Tableau II.8. Effet de la concentration du D-fructose sur la sélectivité en HMF sous irradiations micro-onde ou chauffage conventionnel dans le DMSO
- Tableau II.9. Réaction du D-fructose dans le DMSO sous différentes conditions réactionnelles
- Tableau II.10. Dosages des acides organiques présents dans différents milieux de DMSO
- Tableau II.11. Valeurs du pH des milieux à $t=0$ et vitesses initiales des différentes réactions de déshydratation du D-fructose dans ces milieux
- Tableau II.12. Extractions liquide-liquide du HMF à partir des bruts réactionnels
- Tableau II.13. Dosages du HMF et du DMSO présents dans les bruts réactionnels après extraction liquide-liquide
- Tableau II.14. Bilan des évaporations sur évaporateur couche mince
- Tableau II.15. Recyclage du DMSO lors de la réaction de déshydratation du D-fructose dans le DMSO dans un réacteur de 5 L
- Tableau II.16. Bilan des extractions du HMF avec le mélange MIBK/2-butanol 7/3 (w/w)
- Tableau II.17. Réaction de différents hexoses et cétohexoses dans le DMSO
- Tableau II.18. Déshydratation de pentoses en furfural dans le DMSO
- Tableau II.19. Déshydratation du D-xylose dans le DMSO à des températures plus faibles (130 et 110°C)
- Tableau II.20. Déshydratation du xylane dans le DMSO en absence ou en présence d'eau

Chapitre III :

Figures

Figure III.1. Cinétique de la réaction d'isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de NaAlO_2 dans l'eau

Figure III.2. Déshydratation des différents batchs obtenus lors du recyclage du catalyseur d'isomérisation. a) Batch issus de l'isomérisation du sirop de D-glucose dans PG/DMSO (cf. Tableau III.5, entrées 1 à 3) et b) Batch issus de l'isomérisation de D-glucose anhydre dans PG/DMSO (cf. Tableau III.5, entrées 6 à 9)

Figure III.3. Procédé d'extraction du HMF du milieu issu de l'isomérisation-déshydratation à partir de D-glucose

Schémas

Schéma III.1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose par voie enzymatique

Schéma III.2. Mécanisme de l'isomérisation du D-glucose en D-fructose par l'action d'une base type réarrangement de Lobry de Bruyn van Ekenstein (A) ou par l'action d'un catalyseur métallique (B)

Schéma III.3. Produits issus de la catalyse basique du D-glucose

Tableaux

Tableau III.1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de différents catalyseurs dans l'eau

Tableau III.2. Isomérisation du D-glucose dans différents solvants en présence de NaAlO_2

Tableau III.3. Réaction d'isomérisation à partir de différents substrats

Tableau III.4. Isomérisation du D-glucose en présence de différents catalyseurs dans un mélange DMSO/PG (3:7)

Tableau III.5. Etude du recyclage du catalyseur lors de la réaction d'isomérisation du D-glucose

Tableau III.6. Dosages par ICP-AES de l'aluminium et du sodium présents dans les filtrats des réactions d'isomérisation

Tableau III.7. Etude de la déshydratation de mélanges de sucres obtenus après l'étape d'isomérisation

Tableau III.8. Dosages du HMF et du DMSO présents dans les différentes phases après extraction liquide-liquide

Tableau III.9. Bilan des évaporations du DMSO sur évaporateur couche mince à partir des milieux réactionnels obtenus à l'issue de l'isomérisation et de la déshydratation

Chapitre IV :

Figures

Figure IV.1. Production de HMF à partir d'amidon et de cellulose dans le DMSO

Figure IV.2. Structure des deux polysaccharides composant l'amidon

Figure IV.3. Différents sels d'ammonium quaternaires utilisés dans cette étude

Figure IV.4. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose sous différentes températures

Figure IV.5. Cinétiques de formation du HMF, de l'acide lévulinique, du furfural et du 2,5-diformylfurane (DFF) à partir de cellulose

Figure IV.6. Etude de stabilité du HMF dans le mélange TEACI/DMSO à 150 °C en présence et en absence de catalyseur (AlCl₃)

Figure IV.7. Propositions de mécanismes de l'oxydation du HMF en DFF dans le DMSO en présence d'un acide fort noté HX

Figure IV.8. Cinétiques de formation du HMF et du DFF en présence d'AlCl₃ et avec ajout ou non d'AlCl₃ ou HCl en cours de réaction

Figure IV.9. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différents catalyseurs chlorés

Figure IV.10. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de CrCl₂ et CrCl₃ sur un temps plus long et comparaison à la cinétique dans TEACI/DMSO en présence d'AlCl₃

Figure IV.11. Cinétique de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différentes quantités d'eau

Figure IV.12. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différentes quantités d'AlCl₃

Figure IV.13. Cinétiques de formation du HMF à partir de différentes quantités de cellulose dissoutes dans TEACI/DMSO

Figure IV.14. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose à 1 et 2 wt% dans TEACI/DMSO

Figure IV.15. Cinétiques de formation du HMF à partir d'amidon et de cellulose dans le DMSO ou dans le mélange TEACI/DMSO

Figure IV.16. Bilan de l'extraction du HMF à partir du milieu réactionnel issu de la conversion de la cellulose en présence d'AlCl₃ dans TEACI/DMSO

Schémas

Schéma IV.1. Proposition de mécanisme d'oxydation d'un alcool secondaire en aldéhyde à l'aide d'un DMSO activé par un sel d'ammonium quaternaire

Tableaux

Tableau IV.1. Solubilisation de différents sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO

Tableau IV.2. Solubilisation de la cellulose dans différents milieux

Tableau IV.3. Influence de l'eau sur la solubilisation de la cellulose dans le mélange TEACI/DMSO

Tableau IV.4. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs

Tableau IV.5. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différentes quantités d'eau

Tableau IV.6. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différentes quantités d' AlCl_3

Tableau IV.7. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de différentes quantités de cellulose dans TEACI/DMSO

Tableau IV.8. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose et de l'amidon dans TEACI/DMSO et dans le DMSO

Tableau IV.9. Composition des sucres de la biomasse utilisée

Tableau IV.10. Conversion de la biomasse en présence de divers catalyseurs dans des milieux contenant du DMSO

Introduction générale

Introduction générale

La biomasse, le pétrole et le charbon sont des matières premières de la chimie du carbone ou chimie organique. Ainsi, grâce à l'extraction massive du charbon puis du pétrole, la chimie organique a connu son formidable essor au XX^{ème} siècle, tant sur le plan de la compréhension des mécanismes réactionnels que sur celui de la diversité des produits synthétisés. En effet, ces ressources fossiles facilement accessibles et peu onéreuses ont permis de séparer les molécules de base que sont les hydrocarbures saturés et insaturés. Cependant, les ressources pétrolières ne sont pas inépuisables et vu l'augmentation exponentielle de leur consommation énergétique mondiale au cours de ces quarante dernières années, leur approvisionnement va devenir problématique. Nous devons donc nous préparer de façon imminente à la décroissance de la production. La biomasse lignocellulosique est, par exemple, un candidat potentiel, que nous retrouvons en grande quantité à la surface de la Terre, notamment dans toutes les plantes. Elle est ainsi devenue une source d'énergie très recherchée depuis les années 1980 car elle constitue l'ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale ou fongique pouvant devenir source d'énergie par combustion ou par transformation chimique. La biomasse fait partie des sources d'énergies renouvelables, utilisée pour la synthèse de produits biosourcés, servant d'alternative aux produits pétrochimiques. La production mondiale de produits chimiques et de polymères, dérivés du végétal (à l'exception des biocarburants), est estimée à 50 millions de tonnes en 2020.¹ Ces produits biosourcés sont issus de produits alimentaires et non alimentaires comme l'amidon, les fibres et les dérivés de cellulose, les huiles, les acides gras, et de produits de fermentation tels que l'éthanol et l'acide citrique. Cependant, la majorité des produits chimiques et des polymères organiques est encore dérivée de matières fossiles, principalement du pétrole et du gaz. La production pétrochimique mondiale de produits chimiques et de polymères est estimée à 330 millions de tonnes. Les différents produits synthétisés sont issus d'un petit nombre de molécules appelées molécules plateforme ou blocs de construction ; parmi elles, nous pouvons citer le méthanol, l'éthylène, le propylène, le butadiène, le benzène, le toluène et le xylène. Ces molécules sont converties en polymères et en une diversité de produits ayant des fonctions et des propriétés spécifiques. D'un point de vue technique, presque tous les matériaux industriels fabriqués, à partir de ressources fossiles, pourraient être remplacés par leurs homologues biosourcés.² Cependant, le coût

de la production de ces produits biosourcés excède, dans de nombreux cas, le coût de la production pétrochimique. Il est donc important de prouver que ces produits sont aussi performants que leurs équivalents pétrochimiques et qu'ils ont un impact environnemental moindre.

L'enjeu de ces produits est d'égaliser les composés présents à l'heure actuelle sur le marché. En 2004, le département américain de l'énergie (DOE) a publié un rapport³ décrivant les besoins de la recherche pour les produits biosourcés. Cette publication décrit un groupe de 15 structures cibles (bien que cette liste soit connue sous le nom de 'Top 10') qui pourraient être produites à partir des sucres de biomasse. En dressant une liste des structures spécifiques, ce rapport sert de guide pour la recherche. Ce rapport cible les composés pouvant servir de plateformes pour la production de produits dérivés. Ainsi, il définit leurs viabilités industrielles, leurs économies, leurs procédés et la taille du marché qu'ils occupent. Parmi ces composés, l'acide furane-2,5-dicarboxylique (FDCA) est le candidat idéal pour remplacer l'acide téréphtalique d'origine pétrochimique dans la production des polyesters. Le FDCA fait partie de la famille des furanes et est obtenu après déshydratation et oxydation de sucres. La synthèse du FDCA utilise un intermédiaire clé, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), composé qui est également obtenu lors de la conversion des sucres en C-6 en acide lévulinique, autre composé faisant parti du 'Top 10'. Malgré une littérature abondante, très peu de travaux prétendent à une application à court terme du FDCA, dans le domaine des polyesters. La plupart des synthèses ne sont réalisées qu'à petite échelle, et les rendements isolés ne sont que rarement indiqués. En ce qui concerne les polymères, aucune synthèse supérieure à 10 g n'a été décrite. L'étape déterminante est l'oxydation du HMF mais en raison de son coût et de la faible stabilité du HMF, comparé au FDCA, elle reste difficile à réaliser. Par ailleurs, la réduction du HMF peut conduire à des composés tels que le 2,5-dihydroxyméthylfurane ou le 2,5-bis(hydroxyméthyl)tétrahydrofurane qui sont susceptibles de servir de composés hydroxylés pour la production de polyesters, fournissant ainsi des polymères entièrement dérivés de la biomasse, lorsqu'ils sont combinés au FDCA. De plus, le HMF est un précurseur d'alcane liquides qui peuvent être utilisés, par exemple, comme carburant.⁴ Ainsi, il est souhaitable de développer un procédé efficace de production industrielle du HMF.

Le projet s'est focalisé, en termes de matières premières, sur les co-produits lignocellulosiques de la filière du blé, le but étant la production des molécules

fonctionnelles d'origine végétale (valorisation de co-produits) avec des coûts de formation inégalés jusqu'à présent sur le marché des molécules biosourcés.

Par la suite, nous nous sommes également intéressés aux sucres en C-5 contenus dans l'hémicellulose, le second composé de la biomasse après la cellulose. La déshydratation de ces sucres donne du furfural, un autre dérivé furanique qui représente également un des 'building-block' d'intérêt pour la préparation de produits chimiques plateforme. L'hydrogénation du furfural produit l'alcool furfuryle qui peut être hydrogéné en alcool tétrahydrofurfuryle. Nous nous sommes focalisés sur le développement de méthodologies, permettant une conversion directe de polysaccharides, issus de la biomasse lignocellulosique.

Ce projet s'est appuyé sur les expériences d'ARD⁵ (Agro-Industrie Recherches et Développement), spécialiste de la valorisation non alimentaire des co-produits agricoles.⁶ ARD, à l'initiative de ces travaux, valorise, depuis 1989, les ressources issues des végétaux de grandes cultures (céréales, betteraves à sucre, luzerne, oléagineux) et leurs sous-produits (pulpe de betteraves, son et paille de blé). ARD s'est développé dans plusieurs secteurs industriels : SOLIANCE (Filiale Cosmétique) ; BIOAMBER (Filiale CHIMIE : Acide Succinique) ; WHEATOLEO (Filiale Ingrédients tensioactifs à base de pentoses). Le projet s'est également appuyé sur l'expérience de l'Equipe Catalyse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne (URCA). Dans le cadre de ce projet, ARD et l'URCA s'intéressent à appliquer de nouvelles stratégies de synthèse du HMF, économiquement favorables et respectueuses de l'environnement.

Ce mémoire porte sur trois axes qui traitent chacun de différentes voies de synthèse du HMF à partir de différentes matières premières végétales : les sucres disponibles dans la biomasse et la biomasse lignocellulosique. La synthèse du furfural, issu des pentoses présents dans les hémicelluloses, sera également abordée.

Le premier chapitre constitue une mise au point bibliographique sur la valorisation de la biomasse lignocellulosique en dérivés à haute valeur ajoutée et plus particulièrement sur la synthèse du HMF et du furfural. Les applications potentielles de ces deux composés et de leurs dérivés y sont présentées en se focalisant principalement sur la production de polyesters verts.

Le premier axe développé dans le second chapitre concerne la déshydratation de monosaccharides et plus particulièrement du D-fructose, dans le DMSO, sans catalyseur. Nous expliquerons pourquoi nous avons utilisé dans ces travaux le diméthylsulfoxyde (DMSO) comme solvant. Puis nous définirons un procédé simple de production du HMF à haute productivité.

Le second axe présente un autre procédé de production du HMF, à partir d'un sucre potentiellement dérivé de la biomasse lignocellulosique, le D-glucose. Le procédé mis en place avec un tel substrat devrait être moins onéreux, grâce au prix du D-glucose inférieur à celui du D-fructose. Toutefois, cela nécessitera une mise en œuvre plus délicate.

Le troisième axe expose un procédé de production du HMF utilisant directement la biomasse lignocellulosique. Ce procédé a d'abord été mis en place sur la cellulose, principal composé de la biomasse susceptible de se convertir majoritairement en HMF ; la paille de blé et le peuplier ont ensuite été testés.

Références

- 1 Dossier : „*La chimie verte sort des éprouvettes*“, Réussir. Grandes cultures, 2013, n°268, p. 20-28
- 2 A. Raschka, M. Carus, *Industrial material use of biomass basic data for Germany, Europe and the world*, 2012, 28 pp, <http://www.nova-institut.de/bio/>
- 3 T. Werpy, G. Petersen, ‘Top value added Chemicals from biomass’, U.S. Department of Energy, 2004, vol 1, 176 pp.
- 4 X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 383-388
- 5 <http://www.a-r-d.fr> (consulté en avril 2013)
- 6 F. Martel, B. Estrine, R. Plantier-Royon, N. Hoffmann, C. Portella, *Top. Curr. Chem.*, 2010, **294**, 79-115

Chapitre I : Objectifs et généralités

Chapitre I : Objectifs et généralités

Introduction

Les dérivés furaniques (cf. Figure I.1) sont des molécules qui peuvent être obtenues à partir de glucides disponibles en abondance dans la biomasse lignocellulosique (glucose, amidon, cellulose,...). Ils représentent des ‘building-block’ d’intérêt pour la préparation de produits chimiques ‘plateforme’ dans différents domaines tels que les biocarburants et les polyesters verts. L’un d’entre eux, le 5-hydroxymethylfurfural (HMF), joue un rôle important, car il peut être synthétisé, non seulement à partir de D-fructose, mais également à partir de D-glucose ou directement à partir de cellulose. Toutefois, en raison de sa réactivité intrinsèque, ce furane est difficile à obtenir avec une grande pureté et un rendement élevé. Pour être industriellement viable, le HMF doit être transformé par oxydation en dérivé stable comme par exemple l’acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). Ce dernier est largement reconnu comme matière première de choix dans l’industrie des polyesters et peut servir d’alternative à l’acide téréphtalique d’origine pétrochimique. Le furfural, un autre dérivé furanique qui représente également un des ‘building-block’ d’intérêt pour la préparation de produits chimiques plateforme, peut être obtenu à partir de sucres en C-5 présents dans les hémicelluloses. Son hydrogénation produit l’alcool furfurylique qui est un intermédiaire chimique utilisé pour produire des résines pour les fonderies et qui peut être hydrogéné en 2-méthylfuran ou en 2-méthyltétrahydrofuran (MTHF), deux composés susceptibles d’être d’excellents carburants.

Après avoir défini ce que représente la biomasse, nous détaillerons sa conversion en HMF et en furfural. L’exposé des applications potentielles de ces deux composés sera suivi de la présentation du sujet de la thèse.

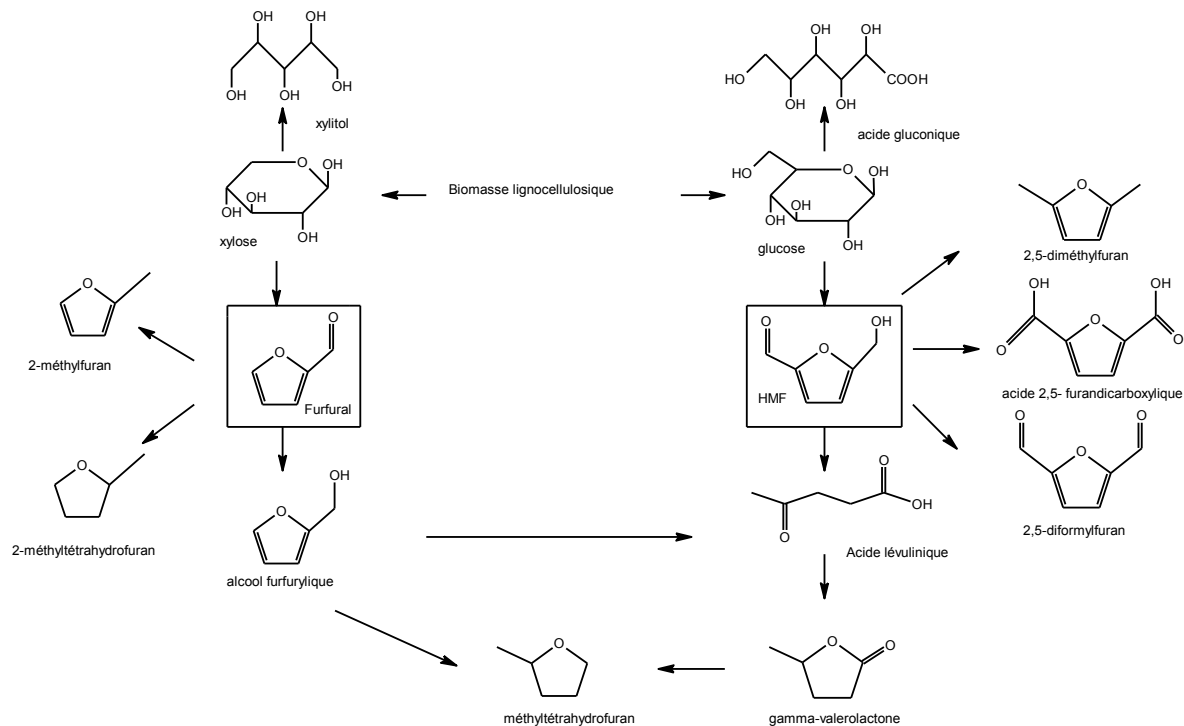


Figure I.1. Conversion de la biomasse lignocellulosique en molécule chimiques d'intérêt

I.1. Biomasse

I.1.1. Définition, composition et source

La biomasse a été définie par la directive 2009/28/CE¹ relative à la promotion de l'utilisation de l'énergie produite à partir de sources renouvelables comme, «la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ». La biomasse est essentiellement solide, mais elle peut aussi être liquide. Elle est constituée habituellement de polymères composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène ainsi que de petites quantités d'azote et d'éléments inorganiques. Elle contient souvent des quantités infimes de soufre. Sa composition varie beaucoup selon son origine et son humidité. On pourra cependant retenir des valeurs voisines de 25 % de lignine ($C_{40}H_{44}O_6$) et 75 % de carbohydrates $C_n(H_2O)_m$ (cellulose $C_6H_{10}O_5$ et hémicellulose, Figure I.2).

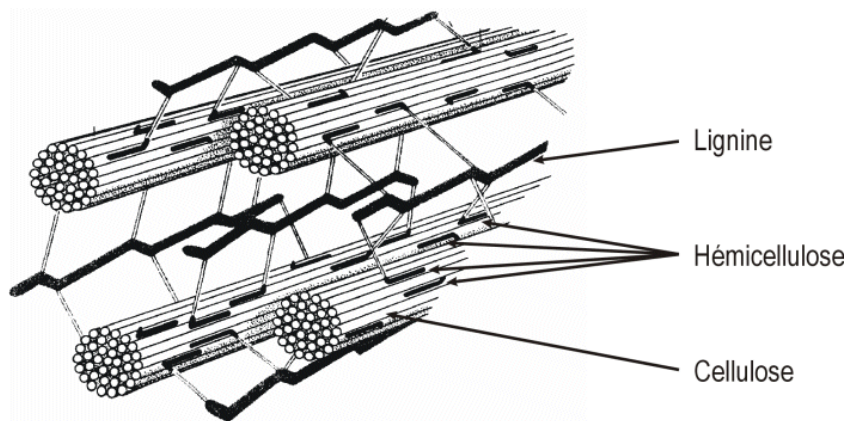


Figure I.2. Représentation caractéristique de la biomasse

I. 1. 1. 1. Cellulose

La cellulose, qui est le glucide le plus abondant, est un homopolymère linéaire composé de très nombreuses unités de D-anhydroglucopyranose reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1 \rightarrow 4).^{2,3} Le motif de répétition est le dimère cellobiose (cf. Figure I.3). Elle assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules et est la substance organique la plus abondante dans la nature. En effet, on estime qu'un arbre produit environ 10 g de cellulose par jour. A l'échelle mondiale la production est donc de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an. Bien que la composition chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue.

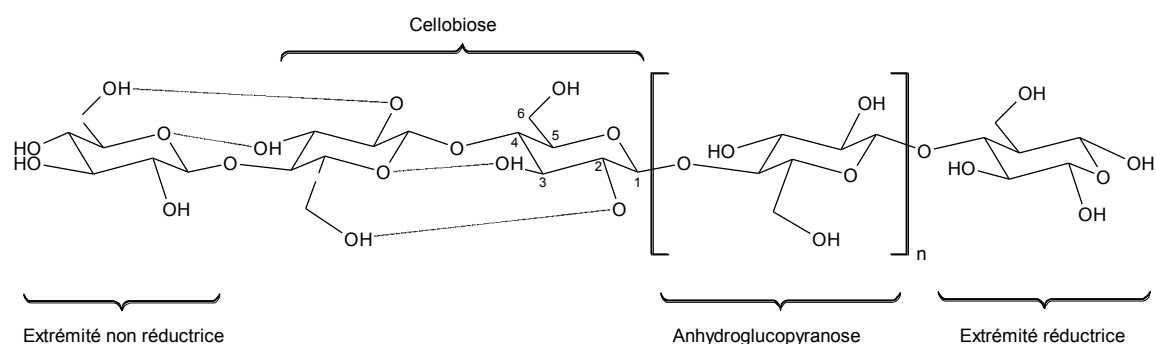


Figure I.3. Représentation de la structure du polymère de cellulose

La cellulose est une chaîne linéaire de (1->4) β -D-glucoses en conformation chaise 4C_1 qui donne à la cellulose une disposition en ruban. La conformation des cycles 4C_1 signifie que les groupes $-CH_2OH$ et $-OH$ ainsi que la liaison glycosidique sont tous en position équatoriale par rapport au plan moyen du cycle. Cela stabilise la conformation chaise et diminue la flexibilité des liaisons glycosidiques.⁴ La molécule de cellulose est ainsi un polymère linéaire et rigide et forme des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Les deux liaisons hydrogène intramoléculaires par unité d'anhydrogucopyranose augmentent sa rigidité. Chaque phase cristalline de la cellulose présente une liaison hydrogène-oxygène entre une fonction hydroxyle et un oxygène cyclique. Les groupes hydroxy et hydroxyméthyle dans la chaîne de cellulose vont se placer à l'extérieur de l'axe de la chaîne en raison de leur position équatoriale. Ils seront ainsi d'autant plus aptes à former des liaisons hydrogène avec des chaînes de cellulose voisines. Ces interactions sont à la base de la formation de feuilles de cellulose planes qui, lorsqu'elles sont empilées, forment des microfibrilles. Ces molécules de cellulose agrégées pour former des microfibrilles font apparaître des régions hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres moins (zones amorphes). A cause de ces deux dernières caractéristiques structurales, la cellulose est insoluble à la fois dans les solvants organiques classiques et dans l'eau. Comme cela a été révélé récemment, cet agencement ordonné de faibles liaisons CH-O est à la base de l'affinité entre les différentes feuilles de cellulose permettant ainsi la formation d'un réseau cristallin ordonné.⁵ Le modèle de liaisons hydrogène dans un cristal de cellulose détermine la cohésion interne, caractérisant ainsi son accessibilité pour les catalyseurs et donc sa réactivité. Les groupes fonctionnels et les liaisons glycosidiques sont bien protégés par la structure en microfibrilles résultant en une demi-vie d'hydrolyse de la cellulose non catalysée à 25 °C entre 5 et 8 millions d'années.⁶ Entre les domaines cristallins de la cellulose, il existe des zones amorphes qui sont beaucoup plus faciles à hydrolyser. Des simulations moléculaires ont estimé l'existence de 8 liaisons hydrogène par maille dans les cristaux de cellulose pour seulement 5,3 liaisons hydrogène par maille dans les régions amorphes.⁷ La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des Rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge.⁸ La cellulose composée de zones amorphes et de zones cristallines, se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 μm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 μm et de longueur infinie. Les zones cristallines sont constituées de mailles monocliniques ($a = 8,35 \text{ \AA}$; $b = 10,3 \text{ \AA}$; $c = 7,9$

Å ; $\beta = 84^\circ$). La cellulose constituée uniquement d'un enchaînement d'unités glucopyranose n'existe pas. Certains sucres, tels que le D-galactose, le D-mannose et le D-xylose se trouvent incorporés dans les chaînes. La présence d'unités D-xylose au sein des fibres a été considérée comme responsable de la fragilité des liaisons glycosidiques dans lesquelles elles sont engagées.⁷ La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranose constituant une chaîne de cellulose. La cellulose n'est pas iso moléculaire mais possède une faible polydispersité. Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranose est d'environ 15000 et pour la cellulose du bois, il est d'environ 10000.

I.1. 1. 2. Hémicellulose

Contrairement à la cellulose, qui est un polymère composé uniquement de D-glucose, les hémicelluloses sont composées d'un polymère de cinq sucres différents. Ce polysaccharide complexe est présent, tout comme la cellulose, dans les parois cellulaires. Il contient des pentoses, généralement du D-xylose et du L-arabinose et des hexoses (D-galactose, D-glucose et D-mannose) dont les hydroxyles sont acétylés. Le bloc de construction le plus abondant de l'hémicellulose est le xylane qui est un polymère de D-xylose dont les unités répétitives sont liées par des liaisons en positions 1 et 4 (cf. Figure I.4).⁹ Les hémicelluloses sont amorphes en raison de leur nature ramifiée et sont relativement faciles à hydrolyser en leurs sucres monomères. Le furfural provenant de la déshydratation de pentoses sera donc majoritairement produit à partir des hémicelluloses.

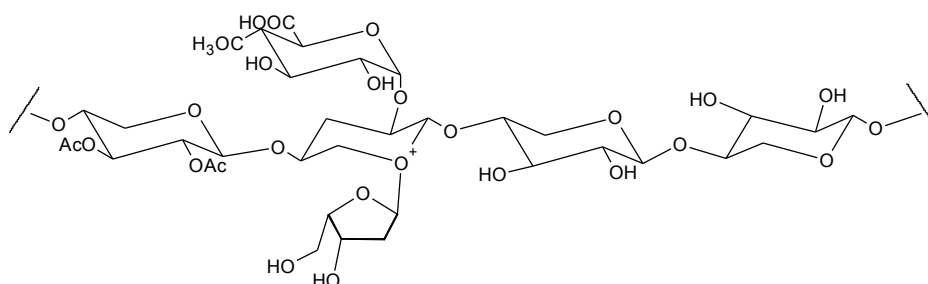


Figure I.4. Modèle moléculaire des hémicellulose inspiré de la référence 9.

I.1.1.3. Lignine

Quant à la lignine, elle est essentiellement composée des alcools paracoumarylique, coniférylique et sinapylique comme unités constructives (cf. Figure I.5).¹⁰ Ces différents alcools polymérisent par des réactions de couplages aléatoires formant une structure très complexe qui est sujette à divers modèles.¹¹

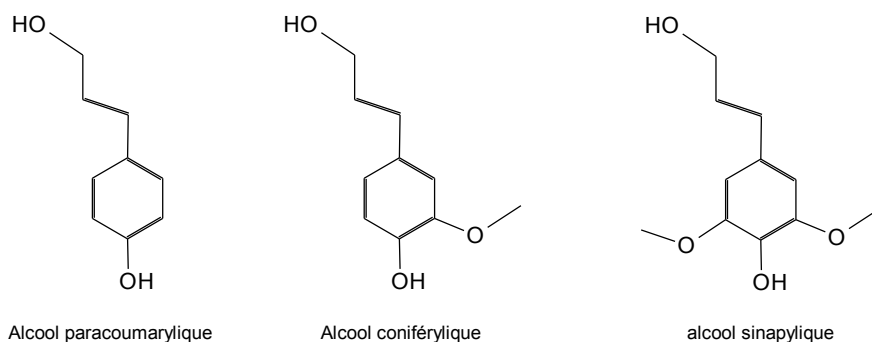


Figure I.5. Unités constructives de la lignine

Les sources et les usages de la biomasse sont multiples, a rappelé Claude Roy, membre du Conseil général de l'agriculture, de l'alimentation et des espaces ruraux, lors du colloque « Bioénergies et bioproduits – réalités et ambitions » organisé par l'Ademe (Agence de l'environnement et de maîtrise de l'énergie) en octobre 2010 à Paris. En effet, la biomasse provient de l'agriculture, de la forêt, des milieux marins et aquatiques, des haies, parcs et jardins (déchets verts) mais aussi des industries et activités humaines ayant traité de la matière d'origine vivante, y compris du bois (industries agro-alimentaires, papetières, de transformation du bois, etc....) et générant des coproduits, des déchets organiques (notamment les boues de stations d'épuration) ou des effluents d'élevage.¹²

I.1.2. Valorisation de la biomasse pour la production d'énergie ou de produits chimiques

Le développement de la valorisation de la biomasse constitue l'une des voies importantes choisies par l'Union européenne et la France pour maîtriser la

consommation de ressources non renouvelables et pour lutter contre le changement climatique, en réduisant les émissions de gaz à effet de serre.

Les applications de la biomasse sont multiples et souvent anciennes. Hormis les usages alimentaires et la fumure des champs, la biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible et comme matériau. Utilisée comme matière première de la chimie et des carburants, au XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle, elle est redevenue attractive avec la hausse du prix du pétrole. Dans le secteur de la chimie du végétal, la biomasse permet de construire de nouveaux matériaux comme les bioplastiques. Elle est également une source d'énergie importante avec la production de biocarburants, de 'bio-chaleur' par méthanisation et de 'bio-électricité' à partir de la chaleur.

I.2. Conversion de la biomasse

Aujourd'hui, une des approches les plus attractives et prometteuses d'utilisation de la biomasse est de convertir ses sucres en dérivés furaniques tels que le 5-hydroxymethylfurfural (HMF) ou le furfural. Ces derniers ont été reconnus comme des molécules plateformes d'intérêt pour la synthèse de produits pouvant remplacer ceux issus de la pétrochimie.¹³⁻¹⁷

Le furfural, qui provient de la déshydratation du D-xylose,¹⁸⁻²¹ peut être converti en alcool furfurylique, 2-méthylfurane (MF)²² et 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF)¹⁶⁻²². Le HMF est produit à partir d'hexoses.²³⁻²⁹ C'est une molécule plus fonctionnalisée que le furfural parce qu'elle possède simultanément une fonction aldéhyde et une fonction alcool sur un noyau furane. Le HMF est utilisé pour la production du 2,5-dihydroxyméthylfurane (DHMF),³⁰ du 2,5-diméthylfurane (2,5-DMF),³⁰ du 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTHF),³¹ du 2,5-diformylfurane (DFF),³² de l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA),³³ et de l'acide lévulinique.³⁴

I.2.1. Conversion de la biomasse en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et en furfural

I. 2.1.1. Production de HMF

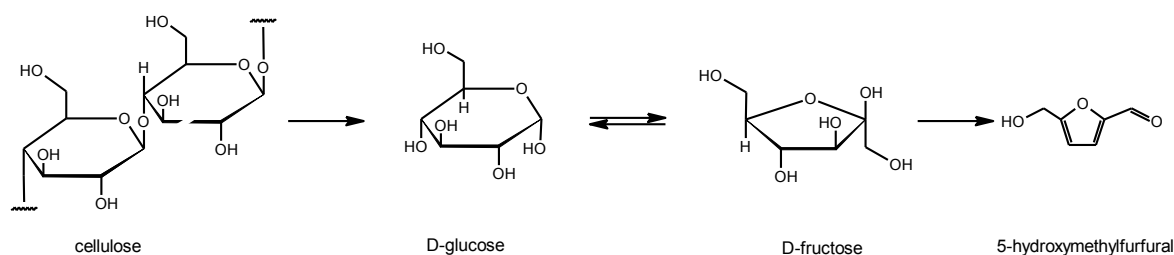


Schéma I.1. Voies de synthèse du HMF à partir de la cellulose

I.2.1.1.1. A partir de monosaccharides

Tableau I.1. Conversion du D-fructose et de l'inuline en HMF dans différents solvants en

Substrat	Inducteur	Solvant	T (°C)	Temps (min)	Conv. (%)	Rdt. (%)	Ref.
D-Fructose	HCl	[BMIM]Cl ^d	80	8	-	97	35
D-Fructose	Amberlyst-15	DMSO	120	240	100	100	36
D-Fructose	[MIMPS] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ^a	2-Butanol	120	120	100	99	37
D-Fructose	CrCl ₂ /NHC ^b	[BMIM]Cl	100	360		96	38
D-fructose	Amberlyst-15	[BMIM]Cl	80	10	99	83	39
D-Fructose	-	[BMIM]Cl	155	1	99	98	40
Inuline	HCl	(H ₂ O-DMSO)/DCM ^c	140	150	100	70	41
Inuline	HCl	(H ₂ O-DMSO)/(2-butanol-MIBK ^f)	170	5	98	76	41
Inuline	TA-p ^c	H ₂ O/2-butanol	160	150	95	87	42
Inuline	-	[EMIM][HSO ₄]/MIBK	100	30	-	73	43

présence de divers inducteurs acides

^c TA-p : hydroxide de tantalum traité avec de l'acide phosphorique (1 M) à 300 °C, ^d Chlorure de 1- ^a Acide 1-(3-sulfonique)propyl-3-méthyl imidazolium phosphotungstate ; ^b NHC = Carbène N-hétérocyclique Butyl-3-méthylimidazolium , ^e Dichlorométhane, ^f méthylisobutylcétone.

Le schéma réactionnel de la conversion de la biomasse en HMF fait apparaître deux intermédiaires clés, le D-fructose et le D-glucose (cf. Schéma I.1). Le D-glucose s'isomérise en D-fructose qui subit une déshydratation induite par un acide pour produire le HMF.

La déshydratation du D-fructose et du polymère correspondant, l'inuline, réalisée en présence d'acides de Lewis, de résines acides, de catalyseurs solides hétérogènes acides ou de liquides ioniques cationiques fournit de bons rendements en HMF (cf. Tableau I.1). La déshydratation implique la perte de trois molécules d'eau,⁴⁴⁻⁴⁶ mais le mécanisme réactionnel n'est pas clairement établi. Deux schémas sont proposés ; le premier implique des intermédiaires cycliques (mis en évidence par Antal et son équipe)⁴⁶⁻⁴⁸ alors que le second fait intervenir des intermédiaires acycliques⁴⁹ (cf. Schéma I.2). Les intermédiaires réactionnels cycliques sont représentés sur le Schéma I.3.

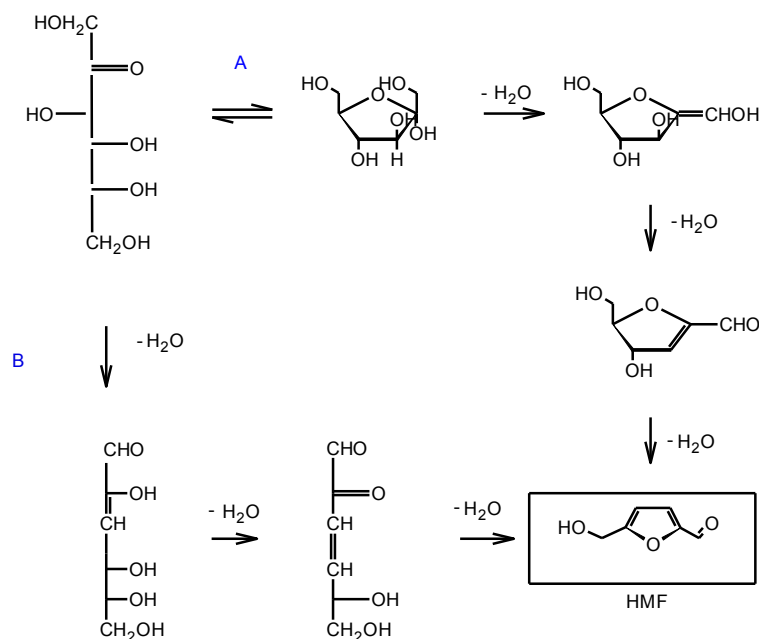


Schéma I.2. Schémas réactionnels de formation du HMF à partir du D-fructose : voie cyclique (A) et voie acyclique (B).⁴⁶

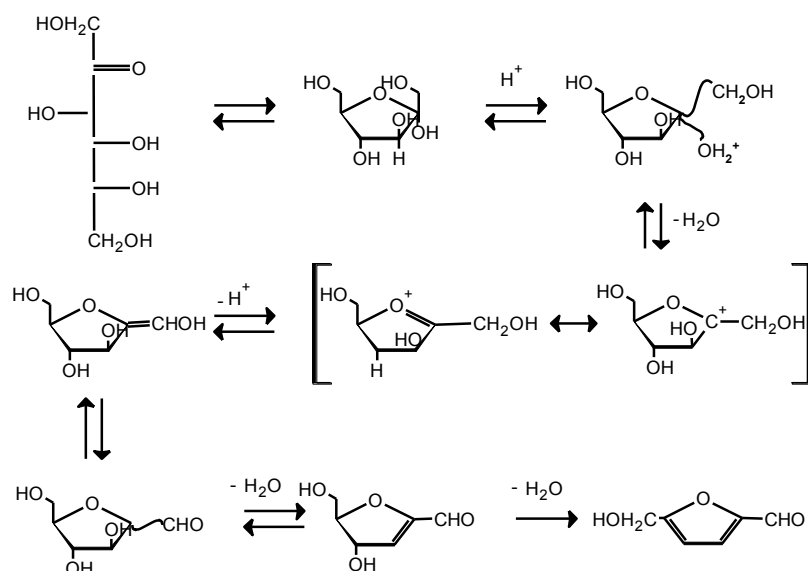


Schéma I.3. Intermédiaires réactionnels suivant la voie cyclique de formation du HMF.⁴⁹

La déshydratation du D-fructose est très facile et efficace, au vu des excellents rendements obtenus. Cependant, le D-fructose est onéreux à cause de sa rareté à l'état naturel et de la complexité de ses procédés de fabrication. Ces deux problèmes majeurs rendent ainsi impossible la production à grande échelle du HMF à partir de D-fructose. Au contraire, le D-glucose, deuxième intermédiaire clé cité précédemment, plus abondant et moins onéreux peut être considéré comme une matière première de choix pour la production du HMF. L'utilisation de catalyseurs chlorés a permis d'obtenir des rendements intéressants en HMF : 81 % dans [BMIM]Cl avec CrCl₂/NHC, CrCl₃/NHC³⁸ ou avec CrCl₃⁴³ (cf. Tableau I.2, entrées 1, 2 et 5). Avec CrCl₃, l'utilisation d'un co-solvant, tel que le toluène, permet d'atteindre un rendement de 91 % grâce à l'extraction du HMF au fur et à mesure de sa formation (cf. Tableau I.2, entrée 4). D'autres catalyseurs chlorés, à base d'étain tel que SnCl₄, conduisent à des rendements de l'ordre de 65 % (cf. Tableau I.2, entrée 6).²⁴ Un hétéropolyacide, tel que Ag₃PW₁₂O₄₀, fournit des rendements de 76 % (cf. Tableau I.2, entrée 7).⁵⁰ De nouveaux catalyseurs hétérogènes, à base de titane, ont montré une grande performance grâce aux nombreux sites d'acide de Bronsted, d'acide de Lewis et aux larges pores des nanotubes de dioxyde de titane.⁵¹ De manière plus intéressante, des catalyseurs acides supportés sur lignine se sont révélés être les plus actifs grâce à leur structure amorphe composée de feuilles de cycles aromatiques orientées de manière aléatoire et à la présence de groupements modérément acides. Leur utilisation dans un mélange DMSO-[BMIM]Cl a fourni des rendements de 68 % (cf. Tableau I.2, entrée 8).⁵² Ces résultats sont

encourageants mais la stabilité de ces catalyseurs nécessite d'être améliorée. La déshydratation du D-glucose produisant du D-fructose comme intermédiaire est également décrite suivant les deux voies énoncées précédemment (cf. Schéma I.4). Certaines études suggèrent la dominance de la voie cyclique notamment dans les liquides ioniques avec des catalyseurs métalliques, comme CrCl_2 .⁵³ Suivant ce chemin réactionnel, l'isomérisation du D-glucose en D-fructose s'effectue via un 1,2-enediol ou un 1,2-hydrure. C'est l'étape cinétiquement déterminante. La présence d'ions chlorure dans le milieu facilite la dissolution et l'hydrolyse des di- ou polysaccharides,^{54,55} et peut également favoriser l'isomérisation du D-glucose ainsi que la déshydratation du D-fructose, en facilitant le transfert de proton.⁴³

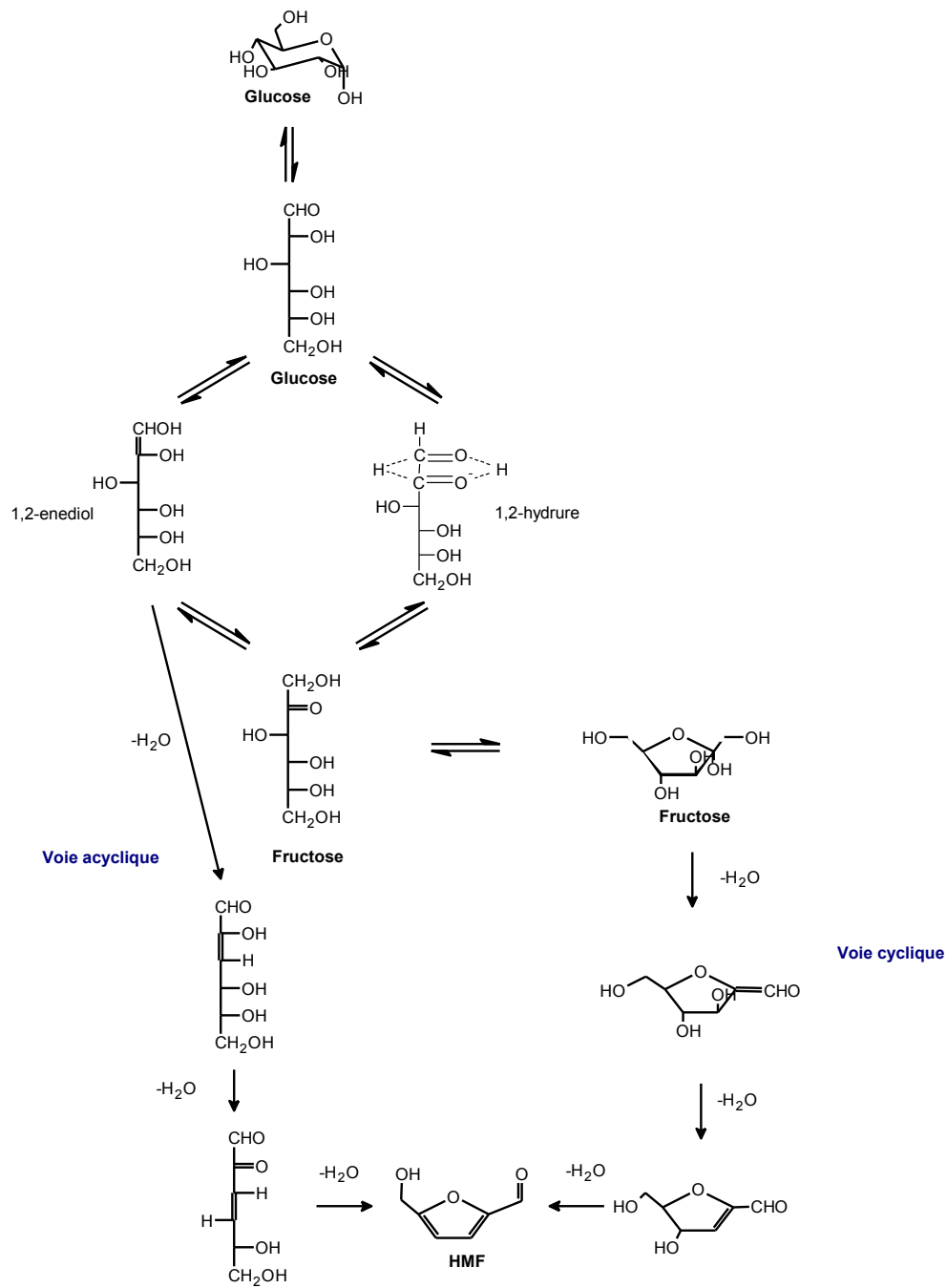


Schéma I.4. Mécanisme de formation du HMF à partir de D-glucose.⁵⁶

Tableau I.2. Conversion du D-glucose et des disaccharides correspondant en HMF dans différents solvants en présence de divers catalyseurs.

Entrée	Substrat	Catalyseur	Solvant	T (°C)	Temps (min)	Conv. (%)	Rdt. (%)	Ref.
1	D-Glucose	CrCl ₂ /NHC	[BMIM]Cl	100	360	-	81	38
2	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl	120	240	83	81	43
3	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl/MIBK	120	240	79	79	43
4	D-Glucose	CrCl ₃	[BMIM]Cl/toluène	120	240	91	91	43
5	D-Glucose	CrCl ₃ /NHC	[BMIM]Cl	100	360	-	81	38
6	D-Glucose	SnCl ₄	CPL-LiCl ^a	100	180	85	65	24
7	D-Glucose	Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O/MIBK	130	240	100	76	50
8	D-Glucose	LCC ^b	DMSO-[BMIM]Cl	160	50	100	68	52
9	Sucrose	SnCl ₄	[EMIM][BF ₄]	100	180	100	65	24
10	Sucrose	CrCl ₃	[BMIM]Cl	100	240	-	76	25
11	Sucrose	CrCl ₃ -NH ₄ Br	DMA	100	60	-	87	58
12	Cellobiose	SnCl ₄	[EMIM][BF ₄]	100	180	100	57	24
13	Cellobiose	AlCl ₃	H ₂ O/THF	160	10	-	58	57

^aCaprolactam (CPL) contenant du chlorure de lithium (LiCl) ; ^bCatalyseur acide solide dérivé de lignine

1.2.1.1.2. A partir de polysaccharides

Des catalyseurs de type chlorure métallique sont utilisés pour la conversion de disaccharides tels que le sucrose, composé d'une molécule de D-glucose et d'une molécule de D-fructose, ou la cellobiose, composée de deux molécules de D-glucose. Avec SnCl₄, Hu et ses collaborateurs ont converti le sucrose et la cellobiose en HMF dans le liquide ionique [EMIM][BF₄] avec 65 et 57 % de rendement respectivement (cf. Tableau I.2, entrées 9 et 12).²⁴ L'utilisation d'AlCl₃, dans un système biphasique composé d'eau et de THF, permet d'obtenir un rendement similaire à partir de cellobiose (cf. Tableau I.2, entrée 13).⁵⁷ Avec CrCl₃ dans [BMIM]Cl le rendement en HMF peut atteindre 76 % sous irradiation micro-ondes.²⁵ Des systèmes composés d'un chlorure métallique et d'un halogénure d'ammonium ont été développés.⁵⁸ Parmi les différentes combinaisons, CrCl₃-NH₄Br dans le DMA s'est révélé le plus efficace à partir de cellobiose avec un rendement de 87 % ; ce qui correspond au meilleur résultat obtenu dans un solvant non-ionique.

I.2.1.1.3. A partir de cellulose

La cellulose est une ressource renouvelable intéressante car elle n'entre pas en compétition avec les matières premières de l'industrie alimentaire et est abondante. Sa conversion en HMF a été étudiée. Des systèmes monophasiques en solution aqueuse ont été testés. Dans de tels systèmes, le HMF se forme par dégradation, lors de l'hydrolyse de la cellulose.⁵⁹ Cependant, même avec des températures et des pressions élevées ou des concentrations importantes en acides, seuls de faibles rendements sont atteints (cf. Tableau I.3, entrées 1 à 4).⁵⁹⁻⁶² L'ajout de catalyseurs métalliques a ensuite permis, dans certains cas, d'améliorer les rendements,⁶³ jusqu'à 53 %, notamment en présence d'une combinaison de catalyseurs à base de sel de chrome et d'un hétéropolyacide ayant des propriétés tensioactives (cf. Tableau I.3, entrées 5 à 7).⁶⁴ Les rendements n'ont pas été améliorés par l'emploi de milieux organiques composés de DMA avec 10 wt% de LiCl (cf. Tableau I.3, entrées 8 et 9).⁶⁵

Tableau I.3. Conversion de la cellulose en présence de divers catalyseurs dans l'eau ou dans un solvant organique.

Entrée	Catalyseur	Solvant	T. (°C)	Temps	Rdt. (%)	Ref.
1	H ₂ SO ₄ (20 mM)	H ₂ O	215	1 h	5	59
2	-	H ₂ O	280 ^a	240 s	12	60
3	-	H ₂ O	350 ^b	8,8	11	61
4	HCl (pH = 3)	H ₂ O	300	0 s ^c	21	62
5	TiO ₂	H ₂ O	250	5 min	13	63
6	Cr[H ₂ PW ₁₂ O ₄₀] ₃	H ₂ O	150	2 h	36	64
7	Cr[(OSO ₃ C ₁₂ H ₂₅)H ₂ PW ₁₂ O ₄₀] ₃	H ₂ O	150	2 h	53	64
8	CrCl ₂ /HCl	DMA (10 wt% LiCl)	140	2 h	22	65
9	CrCl ₃ /HCl	DMA (10 wt% LiCl)	140	2 h	33	65

^a Sous une pression de 40 MPa, ^b sous une pression de 25 MPa, ^c le temps de réaction exclu les 30 minutes de préchauffage

Les systèmes biphasiques utilisés avec les monosaccharides et les polysaccharides ont très peu été testés sur la cellulose. L'équipe de McNeff a obtenu un rendement de 30 % en effectuant une extraction en continu par un solvant organique, la méthylisobutylcétone (MIBK).⁶⁶

Les rendements plus faibles, obtenus à partir de la cellulose, peuvent être, en partie, expliqués par la faible solubilité de la cellulose dans les milieux testés. L'utilisation de liquides ioniques qui ont la capacité de dissoudre les polymères naturels, s'est ensuite montrée intéressante. Grâce à la solubilisation de la cellulose dans ces milieux, les rendements en HMF ont en effet été améliorés. Même en l'absence de catalyseur, des résultats modestes ont été obtenus (21 %, cf. Tableau I.4, entrée 1).⁶⁷ Des rendements compris entre 53 et 62 % ont été atteints en présence de divers catalyseurs (cf. Tableau I.4, entrées 2 à 4).⁶⁸⁻⁷⁰ Une production exceptionnelle de HMF avec 89 % de rendement, après extraction à l'acétone, a été décrite par l'équipe de Quen and Chen (cf. Tableau I.4, entrée 5).⁷¹ Des résultats intéressants ont été obtenus avec des combinaisons de catalyseurs de chrome supportés sur zéolites. Toutefois, la présence de furfural en quantité non négligeable (9-18 % de rendement) a limité la production de HMF à hauteur de 48 % (cf. Tableau I.4, entrées 6 et 7).⁷² D'autres sels de chrome ont été utilisés par de nombreuses équipes.⁷³ Un rendement identique a été atteint dans des liquides ioniques fonctionnalisés par une fonction sulfonique en présence de $MnCl_2$.⁷⁴ Les rendements atteints dans les liquides ioniques sont ainsi bien meilleurs que dans les solvants aqueux ou organiques. De plus, les chlorures de chrome, catalyseurs efficaces pour la production de HMF à partir de D-glucose, semblent également être compétents pour la conversion de la cellulose.

Tableau I.4. Conversion de la cellulose dans différents liquides ioniques.

Entrée	Catalyseur	Solvant	T. (°C)	Temps	Conv. (%)	Rdt. (%)	Ref.
1	-	[EMIM]Cl	120			21	67
2	$CuCl_2$ - $CrCl_2$	[EMIM]Cl	120	8 h		55	68
3	$CrCl_3$	[BMIM]Cl	400 W	2 min		53-62 ^a	69
4	$CrCl_3$	[BMIM]Cl	140	40 min		60	70
5	$CrCl_2$	[EMIM]Cl	120	6 h		89	71
6	H- Zeolite/ $CrCl_2$	[BMIM]Cl	100	6 h		34	72
7	H-Zeolite/Ipr- $CrCl_2$ ^b	[BMIM]Cl	100	12 h		48	72
8	$MnCl_2$	[$C_4H_8SO_3HMIM$] HSO_4	150	5 h	86	38	74

^a Différentes celluloses utilisées, ^b Ipr : carbène N-hétérocyclique (NHC) ligand (1,3-bis(2,6-diisopropylphényl)imidazolylidène)

I.2.1.2. Production de furfural

I.2.1.2.1. A partir de monosaccharides

Le furfural est typiquement obtenu à partir de D-xylose, essentiellement présent sous forme de xylane dans les hémicelluloses.⁷⁵ Les procédés traditionnels utilisent des catalyseurs acides homogènes tels que HCOOH, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ ou encore H₃PO₄ en solution aqueuse.⁷⁶⁻⁸² Cependant ces composés sont très corrosifs et présentent des risques environnementaux élevés.^{16,19,76} Aussi, l'utilisation récente d'acides solides ou d'acides de Lewis a conduit à des procédés plus propres et plus respectueux de l'environnement. L'eau est le solvant le plus économique mais elle peut accélérer les réactions secondaires diminuant ainsi les rendements (cf. Tableau I.5, entrées 1-8). L'utilisation de solvants aprotiques polaires tels que le DMSO a été préféré car ils fournissent des rendements élevés, compris entre 60 ou 78 % en présence de Nafion 117 ou d'Amberlyst-15.^{83,84} Bien que la formation de produits secondaires soit inhibée, le haut point d'ébullition de ce type de solvant présente, au premier abord, un frein à leur utilisation.^{14,75} Des systèmes biphasiques où la réaction de déshydratation a lieu dans la phase aqueuse, tandis que le furfural est extrait dans la phase organique au fur et à mesure de sa formation,⁸⁵ ont contribué à réduire les réactions secondaires et à améliorer ainsi les rendements. Dans ces systèmes, les catalyseurs H-mordenite, HCl, MCM-41-SO₃H et BEA/TUD-1 ont conduit aux meilleurs rendements (98, 85, 76 et 74 % respectivement, cf. Tableau I.5, entrées 9-12).^{79,85-87} Enfin, les équipes de Lima⁴³ et Tao⁸⁸ ont montré que les liquides ioniques acides, l'hydrogènesulfate de 1-éthyl-3-méthyl-imidazolium ([EMIM][HSO₄]) et l'hydrogènesulfate 1-(4-acide sulfonique) butyl-3-méthyl-imidazolium ([SBMIM][HSO₄]) jouent le rôle de solvant et de catalyseur avec le D-xylose comme substrat et fournissent des rendements de 84 à 92 % (cf. Tableau I.5, entrées 13 et 14).

Tableau I.5. Conversion du D-xylose en furfural.

Entrée	Solvant	Catalyseur	T. (°C)	Temps (min)	Rdt. (%)	Ref.
1	H ₂ O	HCl	170	50	30	79
2	H ₂ O	HNO ₃	180	20	3	81
3	H ₂ O	H ₃ PO ₄	180	20	28	81
4	H ₂ O	H ₂ SO ₄	135	90	17	80
5	H ₂ O	HCOOH	180	20	24	81
6	H ₂ O	CH ₃ COOH	180	20	16	81
7	H ₂ O	SG ^a	200	35	55	19
8	H ₂ O	SGO ^b	200	35	62	19
9	H ₂ O/toluène	H-mordenite	260	3	98	86
10	H ₂ O/MIBK ^c	HCl	170	60	85	79
11	H ₂ O/toluène	MCM-41-SO ₃ H ^d	140	1440	76	85
12	H ₂ O/toluène	BEA/TUD-1 ^e	170	480	74	87
13	[EMIM][HSO ₄]/toluène	[EMIM][HSO ₄]	100	360	84	43
14	[SBMIM][HSO ₄]	[SBMIM][HSO ₄]	150	25	92	88

^aSG : graphène avec un groupement sulfonate, ^bSGO : oxyde de graphène avec un groupement sulfonate, ^cMéthylisobutyl cétone, ^dfilm de silice mésoporeuse silylée, ^enanocristaux de zéolithe bêta (Si / Al = 12) noyés dans une matrice TUD-1 mésoporeux purement siliceux

Le mécanisme de formation du furfural à partir du D-xylose semble suivre le même schéma réactionnel que celui de formation du HMF à partir du D-glucose (cf. Schéma I.5). Le D-xylose s'isomérisé en xylulose en impliquant un transfert d'hydrogène, qui s'effectue via un 1,2-enediol ou un 1,2-hydrure ; c'est l'étape limitante. Puis le xylulose se déshydrate en furfural. Cependant, ce mécanisme, tout comme celui du HMF à partir du D-glucose, reste en débat et serait dépendant des catalyseurs, des solvants ou des conditions réactionnelles.

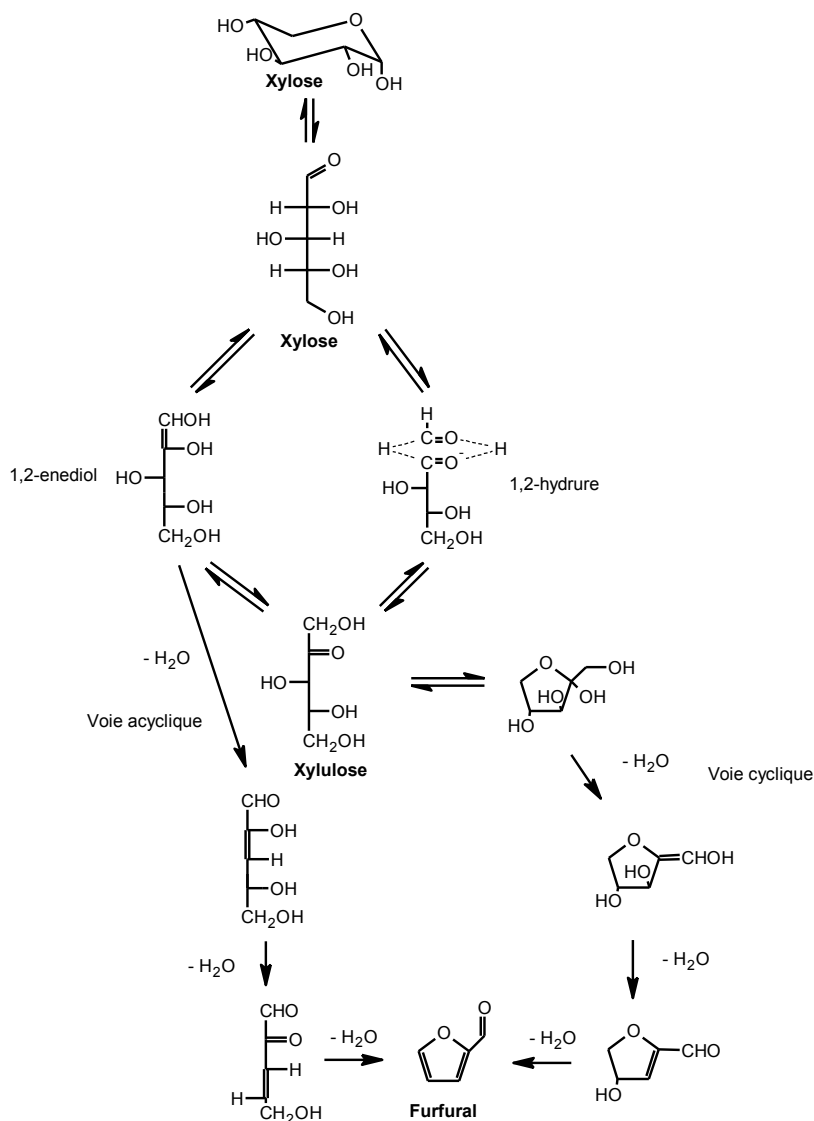


Schéma I.5. Mécanisme de formation de furfural à partir de D-xylose.^{18,89,90}

I.2.1.2.2. A partir de polysaccharides

La conversion des pentoses en furfural est déjà bien exploitée.^{91,92} Un procédé inventé par la société Quaker Oat emploie de l'acide sulfurique dilué comme catalyseur sous pression et fournit jusqu'à 50 % de rendement en furfural à partir de xylane.⁹³ La plupart des procédés industriels obtiennent des rendements du même ordre de grandeur. Les limitations de ces procédés sont sûrement des réactions secondaires telles que l'homopolymérisation ou encore la condensation du xylose. De plus le xylane et le xylose peuvent également réagir entre eux pour former des espèces hautement polymérisées et insolubles que l'on nomme des humines. Ces mêmes espèces peuvent

aussi provenir de l'auto-réaction du furfural sur lui-même. Des catalyseurs à base de chrome offrent une voie avantageuse à la conversion des pentoses en furfural. La combinaison de CrCl_2 et d'acide chlorhydrique a permis d'obtenir 25 % de rendement en furfural à partir de xylane dans le liquide ionique $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ à 140 °C (cf. Tableau I.6, entrée 1).¹⁸ Les rendements ont ensuite été améliorés sous irradiation micro-ondes en atteignant 63 % avec $\text{CrCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ dans $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ (cf. Tableau I.6, entrée 2).⁹⁴ Ce rendement élevé est dû à de faibles dégradations du produit final, grâce notamment à une élévation rapide de la température. $\text{AlCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$ employé dans un système biphasique composé d'eau et de THF, permettant de convertir plus de 99 % du xylose, s'est également montré intéressant pour la conversion du xylane avec 66 % de rendement après 1 h à 160 °C (cf. Tableau I.6, entrée 3).⁹⁵

Tableau I.6. Conversion du xylane en furfural.

Entrée	Solvant	Catalyseur	T. (°C)	Temps (min)	Rdt. (%)	Ref.
1	$[\text{BMIM}]\text{Cl}$	$\text{CrCl}_2\text{-HCl}$	140	120	25	18
2	$[\text{BMIM}]\text{Cl}$	$\text{CrCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O}$	200 ^a	2	63	94
3	$\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$	$\text{AlCl}_3, 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{NaCl}$	160	60	66	95

^a Sous irradiation micro-ondes

I.1.2.2.3. A partir des hémicelluloses

La composition des hémicelluloses dépend de leur origine. Les hémicelluloses de la biomasse agricole telles que la paille ou les herbes sont principalement composées de xylane alors que les hémicelluloses des résineux contiennent principalement du glucomannane. Pour l'utilisation de matières premières dérivées de l'agriculture, l'étude de la conversion du xylane apparaît être primordiale. La plupart des études de la littérature sont ainsi réalisées sur le xylane. Cependant, contrairement au pur xylane, les hémicelluloses présentes dans la biomasse servent de liens entre les fibres de cellulose et les microfibrilles et sont également utilisées comme agents de réticulation de la cellulose avec la lignine, afin de créer des structures de réseaux complexes stables.⁹⁶ Un tel réseau dans la biomasse lignocellulosique rend ainsi l'hydrolyse des hémicelluloses plus difficile que celle du xylane pur.

La conversion des hémicelluloses est souvent décomposée en deux étapes : l'hydrolyse en monosaccharides puis la déshydratation en dérivés furanes. Or récemment, il a été démontré que des catalyseurs hétérogènes pouvaient convertir les hémicelluloses solides en xylose, arabinose et en furfural par un procédé one-pot en milieu aqueux.⁹⁷ Saha et son équipe ont montré que ce procédé permettait une conversion sélective des hémicelluloses de la biomasse lignocellulosique. De plus, ces catalyseurs sont recyclables. Bien que les rendements en furfural restent encore faibles, de l'ordre de 10 %, ces travaux paraissent encourageants pour convertir sélectivement la biomasse lignocellulosique.

Lors de l'hydrolyse des hémicelluloses, la rupture sélective des liaisons carbone-oxygène présentes entre les unités adjacentes des différents sucres est très importante afin d'obtenir des monosaccharides intacts. Des acides minéraux ou des enzymes sont généralement employés.⁹⁸ L'hydrolyse acide des hémicelluloses peut être comparée à celle de la cellulose. L'hydrolyse sélective par un acide des hémicelluloses de copeaux de bois et des déchets agricoles a été étudiée par de nombreux chercheurs.⁹⁹ La vitesse d'hydrolyse varie selon l'essence ; par exemple, les résineux, notamment les pins, sont généralement plus facilement hydrolysables que les feuillus.¹⁰⁰ De plus la vitesse d'hydrolyse est également en partie déterminée par la structure des sucres, par exemple, s'il s'agit d'un α - ou d'un β -anomère ou si le sucre est sous forme d'un furanose ou d'un pyranose.¹⁰¹ Il est connu que les β -anomères réagissent plus rapidement que les α -anomères.²⁸ En outre, la vitesse d'hydrolyse acide est plus rapide s'il s'agit d'un furanose que d'un pyranose. Par conséquent, le L-arabinose est plus facilement hydrolysé que le D-xylose.¹⁰² Le mécanisme de l'hydrolyse acide des hémicelluloses est similaire à celui de la cellulose : l'hydrolyse des liaisons glycosidiques s'effectue via la protonation soit de l'oxygène de la liaison glycosidique, soit de l'oxygène cyclique.¹⁰³ En raison de leur structure et de leur nature, les sucres présents dans les hémicelluloses sont, en général, faciles à séparer de manière presque quantitative.^{104,105} Différentes stratégies, hormis l'hydrolyse acide, ont été reportées pour la production de monosaccharides à partir des hémicelluloses telles que des hydrolyses enzymatiques, des procédés d'extraction à l'eau chaude ou encore des traitements sous irradiations micro-ondes.⁹⁹

Les systèmes décrits précédemment sur le xylane avec des catalyseurs chlorés ont été testés sur les hémicelluloses mais ont conduit à des rendements plus faibles :

entre 23 et 31 % avec $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dans $[\text{BMIM}]\text{Cl}$.⁹⁴ Le système biphasique composé d'eau et de THF, s'est également montré intéressant pour l'hydrolyse et la conversion des hémicelluloses lignocellulosiques donnant des rendements dépendant de la biomasse utilisée. Une nouvelle stratégie de bioraffinerie, utilisant des systèmes biphasiques, a été mise au point par Dumesic et ses collaborateurs.¹⁰⁶ Ces systèmes se composent d'une phase d'extraction organique (composée notamment d'alkylphénol) et d'une phase aqueuse contenant des acides minéraux. Les alkylphénols ont été choisis comme solvants d'extraction grâce à leur coefficient de partage élevé, leur capacité à ne pas extraire les acides minéraux présents dans la phase aqueuse et leur point d'ébullition supérieur à celui du produit final. De plus, ces solvants peuvent être produits à partir de la biomasse, ce qui accroît leur intérêt.

L'utilisation d'un milieu aqueux peut, cependant, provoquer une dégradation des catalyseurs solides acides aux températures élevées employées.¹⁰⁷ De plus, les systèmes biphasiques tel que décrits précédemment nécessitent l'emploi de sels afin d'avoir une bonne séparation des phases et améliorer l'efficacité de l'extraction par la phase organique. Dumesic et son équipe ont alors envisagé l'utilisation de γ -valérolactone (GVL) comme solvant dans un système monophasique avec des catalyseurs solides acides.¹⁰⁸ L'emploi d'un tel solvant permet d'améliorer le taux de conversion du D-xylose, tout en diminuant la dégradation du furfural. Comme le furfural a un point d'ébullition supérieur à celui de GVL, il peut être obtenu comme produit de tête dans une étape de distillation. Finalement, le GVL peut être produit à partir de biomasse lignocellulosique¹⁰⁹ et peut également être synthétisé comme le produit final du processus,¹¹⁰ éliminant ainsi les étapes de purification des intermédiaires. Les limitations de ce procédé pourraient cependant être la température réactionnelle relativement élevée (175 °C) et la forte dilution du milieu (2 wt% de xylose) nécessitant l'utilisation de grandes quantités de solvants et augmentant les coûts de purification du furfural, en raison de la faible concentration résultante.

I.2.1.3. Production de composés furaniques à partir de biomasse lignocellulosique

La conversion techniquement viable et économique de la biomasse lignocellulosique en composés chimiques à haute valeur ajoutée est un enjeu important. L'utilisation d'un système efficace intégrant à la fois les hémicelluloses et la cellulose qui sont les principaux composés permettant de fournir les sucres en C-5 et en C-6, est nécessaire pour ce type de transformation. Deux types de stratégies de traitement ont été explorés à cet égard : les fractions des hémicelluloses et de la cellulose sont traitées ensemble ou les deux composés sont séparés initialement, puis traités individuellement. Le traitement simultané, réalisé en général par gazéification ou pyrolyse, offre le potentiel d'une simplicité de fonctionnement. Tandis que le fractionnement des hémicelluloses et de la cellulose, permettant le traitement de chaque fraction, est adapté pour profiter de la substance chimique différente et des propriétés physiques de ces fractions. Afin de faciliter les prétraitements de la biomasse lignocellulosique, différentes mises en forme du substrat peuvent être opérées tels que le broyage, le découpage, la défibrillation ou la micronisation. La structure cristalline et la présence de lignines protègent la cellulose de l'hydrolyse chimique ou enzymatique, rendant celle-ci lente et incomplète. Afin d'avoir une hydrolyse effective, il est nécessaire de prétraiter le matériel lignocellulosique, afin de séparer et de rendre accessible les constituants liés de la biomasse lignocellulosique : cellulose, hémicelluloses et lignine. Plusieurs types de prétraitements permettent le fractionnement des matériaux lignocellulosiques¹¹¹ : prétraitements mécaniques, acides et/ou alcalins, vapocraquage, steam explosion,¹¹² traitement haute pression, etc. Par action physique, thermique et/ou chimique, la structure des ressources végétales lignocellulosiques est modifiée et les lignines, les hémicelluloses et les celluloses deviennent plus ou moins accessibles. L'objectif est de préparer l'hydrolyse de ces composés, en évitant de perdre ou de dégrader les sucres.

Généralement, il est préférable d'éliminer la fraction des hémicelluloses de la biomasse lors du prétraitement de manière à obtenir efficacement le D-glucose à partir de cellulose, après hydrolyse.¹¹¹ Idéalement, le procédé de prétraitement doit préserver le D-xylose contenu dans les hémicelluloses, afin que cette fraction de biomasse puisse également être valorisée. L'extraction des hémicelluloses peut se faire, soit par un traitement physique, soit par un traitement à la fois chimique et physique. En général, de

tels traitements permettent d'obtenir des polymères de xylane qui peuvent par la suite être hydrolysés dans des conditions douces pour produire des monomères de D-xylose. Contrairement à la cellulose, les procédés d'extraction/hydrolyse des hémicelluloses sont considérés comme des processus simples qui peuvent conduire à des rendements élevés. Dans le cas où les deux fractions (cellulose et hémicellulose) sont bien séparées, les techniques décrites précédemment, sur la synthèse du HMF à partir de cellulose et la synthèse de furfural à partir des hémicelluloses, peuvent être appliquées sur chacune des fractions séparément.

Bien que peu de travaux se soient intéressés à une transformation directe de la biomasse lignocellulosique en dérivés furanes, sans en séparer auparavant les différentes fractions lignocellulosiques, des catalyseurs chlorés se sont montrés efficaces pour convertir à la fois la cellulose et les hémicelluloses. En effet, l'équipe de Abu-Omar et Saha a montré que $Zr(O)Cl_2/CrCl_3$ pouvait convertir à la fois la cellulose et la bagasse de canne à sucre dans un milieu à base de DMA-LiCl, avec ou sans additif, tel que [BMIM]Cl.¹¹³ Des rendements maximum en HMF de 57 % et 42 % ont été obtenus respectivement à partir de cellulose et de bagasse de canne à sucre. L'ajout de [BMIM]Cl a amélioré les rendements en HMF, grâce à une concentration en ions Cl^- plus importante dans le milieu qui favoriserait la rupture des liaisons hydrogène dans la cellulose. Abu-Omar et ses collaborateurs ont également révélés que $AlCl_3 \cdot 6 H_2O$ pouvait être à la fois efficace pour la production de HMF⁵⁷ et pour la production de furfural⁹⁵ à partir de biomasse lignocellulosique. D'après les travaux de Zhao,⁹⁴ $CrCl_3$ convertit également la biomasse lignocellulosique sélectivement en HMF et furfural avec des rendements compris respectivement entre 45-52 % et 23-31 % dans le liquide ionique [BMIM]Cl en 3 min sous irradiations micro-ondes.

I.2.2. Applications potentielles de ces deux composés et de leurs dérivés

De nombreux carburants et produits chimiques à haute valeur ajoutée sont synthétisés à partir de dérivés aldéhydes furaniques par hydrogénation, oxydation, éthérification, ou encore aldolisation. Nous exposerons plus particulièrement les

synthèses des 2-méthylfurane (MF), 2,5-diméthylfurane (DMF), 2,5-diformylfurane (DFF) et de l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA).

Le MF et le DMF sont considérés comme des carburants prometteurs ou comme d'excellents additifs de l'essence grâce à leurs points d'ébullition, à leurs indices d'octane et à leurs propriétés hydrophobiques. Ils sont produits par hydrogénation sélective du furfural et du HMF respectivement (cf. Schéma I.6.). De plus, le MF et le DMF peuvent subir une hydrogénation donnant respectivement le 2-méthyltétrahydrofurane (MTHF) et le 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTHF), composés également considérés comme d'excellents carburants.^{33, 75}

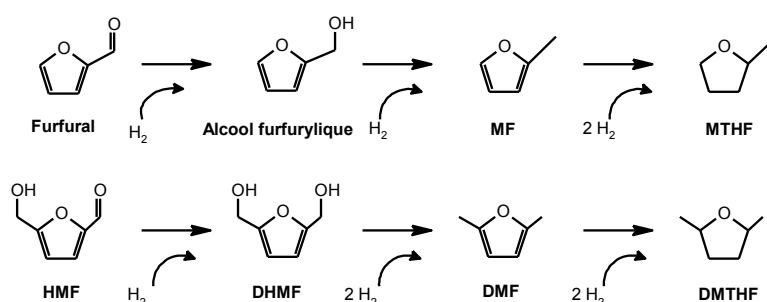


Schéma I.6. Voie de synthèses de l'hydrogénation du furfural et du HMF

La sélectivité de ces réactions dépend du type de catalyseur ainsi que des conditions réactionnelles. Généralement, des catalyseurs à base de cuivre sont utilisés à des températures relativement élevées, pour l'hydrogénation du furfural en MF, via un intermédiaire réactionnel, l'alcool furfurylique. Des rendements de l'ordre de 87 à 98 % ont été obtenus avec des catalyseurs comme le cuivre de Raney, Cu/Al₂O₃, Cu-Fe/SiO₂ ou encore Cu-chromite/C sous 200 à 300 °C avec une vitesse spatiale horaire du liquide comprise entre 0,15 à 0,30 par heure, une pression de 0.1 MPa et un ratio molaire H₂/furfural entre 5 et 25.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Cependant, ces catalyseurs se désactivent rapidement à cause de polymérisations thermiques et de la cokéfaction de l'acide furfurylique à leur surface.⁷⁵ Par la suite, un procédé a été mis au point en impliquant le couplage de la déshydrogénation du 1,4-butanediol (BDO) ou du cyclohexanol (CHL) avec l'hydrogénation du furfural en présence respectivement de Cu-Zn ou Cu-Zn-Al.^{117,118} Ces systèmes utilisent des températures plus faibles et améliorent les rendements en MF jusqu'à 96,5 %. Plus récemment, l'équipe de Sun, décrit un rendement en MF de 100 %,

à partir de furfural, après 57 minutes de réaction à 18 °C, sous 0,1 MPa d'hydrogène et catalyse par Pd/SiO₂.¹¹⁹

Pour l'hydrogénation du HMF en DMF, de bons rendements ont été atteints avec des catalyseurs à base de Cu. L'équipe de Román-Leshkov utilise Cu-Ru/C pour obtenir un rendement de 71 % dans le 1-butanol à 220 °C pendant 10 h sous 6,8 bar d'hydrogène.³⁰ Récemment l'hydrogénation dans des liquides ioniques s'est révélée peu intéressante, probablement à cause de la faible solubilité de l'hydrogène dans ces milieux.¹²⁰ Un rendement de 95 % en DMF a été rapporté par l'équipe de Thananathanachon, en présence de HCOOH, H₂SO₄, THF et Pd/C à reflux pendant 15 h.¹²¹ A partir de D-fructose, dans ces conditions, le rendement en DMF est de 51 %. Dans ce cas, le HCOOH a joué le rôle de catalyseur acide de déshydratation du D-fructose en HMF et de source d'hydrogène pour l'hydrogénation du HMF en DMF.

L'oxydation sélective du HMF conduit à la formation de 2,5-diformylfurane (DFF), composé pouvant être utilisé comme monomère dans les polymères ou comme intermédiaire réactionnel dans la synthèse de produits pharmaceutiques et de fongicides ou comme agent de réticulation ou encore comme ligand de chélation macrocyclique.^{44,122} De nombreux oxydants classiques tels que BaMnO₄, KMnO₄, NaOCl, le chlorochromate de pyridinium, le chlorure d'oxalyl, le chlorochromate de triméthylammonium ou le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-1-oxide ont été utilisés.^{44,45,123} Cependant, en raison de la corrosion et de la toxicité de ces oxydes, les nouvelles méthodes se sont plutôt tournées vers l'utilisation d'oxygène, peu onéreux, non corrosif, non toxique et donc plus intéressant d'un point de vue économique et sécuritaire. L'oxygène moléculaire ou l'air sont utilisés en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes. L'équipe de Moreau oxyde le HMF en DFF avec un rendement de 90 % par action de V₂O₅/TiO₂ sous 1,6 MPa d'air à 90 °C en 4 h.¹²⁴ L'équipe de Ma a utilisé des combinaisons, à base de vanadium et de nitrates métalliques (VOSO₄ et Cu(NO₃)₂), dans l'acétonitrile et a obtenu un rendement de 98 % après 1,5 h de réaction à 80 °C sous 0,1 MPa O₂.¹²⁵ Les catalyseurs Ru/HT, Ru/Al₂O₃ et Ru/Mg(OH)₂ ont été testés lors de la réaction d'oxydation et se sont révélés être plus actifs que les catalyseurs supportés par du carbone tels que Pd/C ou Pt/C. Un rendement maximal de 92 % a été atteint pour une réaction réalisée à 120 °C, pendant 6 h, sous 1 atm de O₂, en présence de Ru/HT.¹²⁶ En 2012, l'équipe de Saha et Abu-Omar a atteint un rendement de 92 % en présence de Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂/NaBr dans l'acide acétique sous 1 bar de O₂ pendant 4,5 h à 90

°C.¹²⁷ Un procédé ‘one-pot’ avec deux catalyses successives a été mis au point afin de produire du DFF à partir de D-fructose et de D-glucose en passant par la déshydratation de ces sucres en HMF suivie par son oxydation *in situ*.^{32,127,128} Bien que les rendements par ce procédé soient encore faibles, cela ouvre la voie d’une possible production de DFF à partir de biomasse.

L’acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA), autre dérivé intéressant du HMF, est obtenu par oxydation. Ce composé est considéré comme le candidat idéal pour remplacer l’acide téréphtalique dans la production de polyéthylène téréphtalate (PET).¹²⁹ En présence de catalyseurs supportés à base de palladium ou de platine, le FDCA est facilement synthétisé à partir de HMF. 71 % de rendement en FDCA ont été obtenus par l’équipe de Davis après 6 h de réaction à 22 °C sous 690 KPa de O₂ avec Pd/C comme catalyseur.^{129,130} L’équipe de Casanova a oxydé le HMF en utilisant des catalyseurs supportés à base de nanoparticules d’or.¹³¹ Les catalyseurs Au/CeO₂ et Au/TiO₂ ont présenté les meilleurs résultats avec des rendements de 99 % après 8 h de réaction à 65 °C sous 1 bar de O₂.¹³¹ A température ambiante, 71 % de rendement ont été obtenus après 18 h de réaction sous 20 bar de O₂ en présence de Au/TiO₂.¹³² Des nanoparticules bimétalliques supportées sur oxyde de titane (Au-Cu/TiO₂) ont fourni des rendements de 99 % en FDCA à 110 °C après 4 h sous 20 bar d’O₂. Nous remarquons qu’avec les catalyseurs décrits précédemment, l’ajout d’une base telle que NaOH ou Na₂CO₃ est nécessaire pour une oxydation efficace. Christensen et son équipe ont d’ailleurs démontré que, l’absence de base dans le milieu entraînait une désactivation du catalyseur qui affectait ainsi la sélectivité en FDCA.¹³² Cependant, dans une publication plus récente, Gupta et ses collaborateurs ont démontré que l’on pouvait également obtenir de bons rendements en FDCA, avec des nanoparticules d’or supportées sur hydrotalcite sans ajout de base.³³ Des rendements de 98 et 99 % ont été obtenus dans l’eau avec Pt/ZrO₂ et Au/HT, sous des conditions douces et en absence de base.^{33,133} L’équipe de Saha et Abu-Omar a ensuite étudié l’effet d’additifs acides sur l’activité catalytique de ce type de catalyseur.¹²⁷ L’acide trifluoroacétique (HTFA) a été choisi comme additif acide en raison de son utilité pour l’oxydation du *p*-xylene en acide téréphtalique¹³⁴ et parce qu’il ne forme pas de complexe métallique insoluble avec les catalyseurs métalliques, comme c’est le cas avec les acides minéraux. Les résultats ont montré que le DFF était l’unique produit obtenu en absence de HTFA avec le catalyseur Co(OAc)₂/Mn(OAc)₂/NaBr. La même réaction avec 5 wt% de HTFA a

permis de poursuivre l'oxydation en obtenant 37 % de FDCA et 31 % de FFCA à partir des 96 % de DFF, formés initialement.¹²⁷ Quant aux réactions réalisées avec Au/CeO₂ et Au/TiO₂, le FDCA n'a pu être formé, ni en présence, ni en absence de HTFA.¹²⁷ Cela indique bien que le HMF souffre d'une oxydation incomplète en absence d'un additif basique lorsqu'il est oxydé avec ce type de catalyseur. Enfin, de même que pour la synthèse du DFF, la synthèse du FDCA a également été testée à partir de D-fructose en solution dans l'eau à 160 °C et a permis d'obtenir un rendement de 71 % après 65 min sous 20 bar d'O₂ en utilisant de l'acétylacétate de cobalt encapsulé dans un gel de silice (Co(acac)₃/SiO₂). Ce catalyseur bi-fonctionnel permet de réaliser à la fois la catalyse acide et l'oxydation.¹³⁵ Un autre procédé a été testé, à pression atmosphérique, dans un mélange eau/MIBK à 80 °C, en présence d'un catalyseur acide solide, Lewatit SPC-108, d'un oxydant et PtBi/C mais n'a fourni que 25 % de rendement en FDCA en 70 h.¹³⁶ Ces synthèses sont prometteuses mais une synthèse 'one-pot' efficace, permettant d'obtenir du FDCA à partir directement de biomasse, reste à découvrir.

I.2.3. Production de polyesters verts à partir de l'acide 2,5 furandicarboxylique (FDCA)

L'acide téréphtalique (TPA) est utilisé dans la production du plus important polyester commercial, *i.e.* le poly(éthylène téréphtalate) (PET). Comme nous l'avons déjà mentionné, les besoins mondiaux évoluent très rapidement et de nouvelles alternatives vertes à ce polymère, sont obligatoires. Dans ce contexte, comme nous l'avons montré précédemment, le FDCA peut être utilisé dans des réactions de polycondensation, pour produire, par exemple, l'homologue furanique du PET, le poly(éthylène furandicarboxylate) (PEF)¹³⁷⁻¹³⁹ (cf. Figure I.6). Les caractérisations chimiques et thermiques de ce polymère ont confirmé, à la fois le succès de la réaction de polymérisation et les similitudes avec les propriétés thermiques du PET tels que les températures de transition vitreuse, de fusion et de décomposition thermique.^{139,140} Plus important encore, le PEF a dépassé l'intérêt académique depuis qu'Avantium a annoncé, en 2010, le développement de la première bouteille en PEF.¹⁴¹ En plus du PEF, un grand nombre de polyesters sont obtenus à partir du FDCA, notamment ceux obtenus par l'équipe de Zhou, impliquant le FDCA et l'éthylène glycol, le 1,3-propanediol, le

1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, et le 1,8-octanediol.¹⁴⁰ En outre, la polycondensation, utilisant différents diols linéaires comportant de deux à huit atomes de carbone¹⁴⁰ et les copolymérisations aléatoires du FDCA avec différentes quantités d'éthylène glycol et de 1,4-butylène glycol¹⁴² ont également été présentées. Malgré l'énorme potentiel des polyesters à base de FDCA, récemment un regain d'enthousiasme pour le PTA a émergé en raison de la possibilité d'obtenir du PTA 100 % renouvelable, à partir de sucre et de paraxylène.¹⁴³ C'est ainsi qu'en 2011, Pepsi a annoncé son projet de production de la première bouteille en PET vert.¹⁴⁴ Toutefois le remplacement du TPA à base de pétrole, par du TPA 'bio', donne lieu à des problèmes économiques. En effet, pour l'instant les substances chimiques renouvelables restent plus chères que celles issues de la pétrochimie. Une approche logique est donc de remplacer progressivement le PET, par son homologue furanique, le PEF, en commençant d'abord par les polymériser ensemble. Cette stratégie est la même que celle déjà utilisée pour les biocarburants où actuellement seuls des mélanges de carburants issus de la pétrochimie et de la biomasse sont commercialisés à cause du prix encore trop élevé des biocarburants. Des réactions de copolymérisation aléatoires ont alors été réalisées par l'équipe de Sousa avec des dérivés du TPA et du FDCA utilisant différents rapports monomériques.¹⁴⁵ Ces copolyesters, partiellement renouvelables se sont révélés détenir des poids moléculaires moyens et des propriétés thermiques et mécaniques, comparables aux matériaux dérivés uniquement de la pétrochimie (cf. Tableau I.7, entrée 3). Les propriétés des polyesters furan-aromatiques, à base de ressources renouvelables, ont donc un fort potentiel comme alternative viable à leurs homologues pétrochimiques et comme matériaux de type biopolymère.

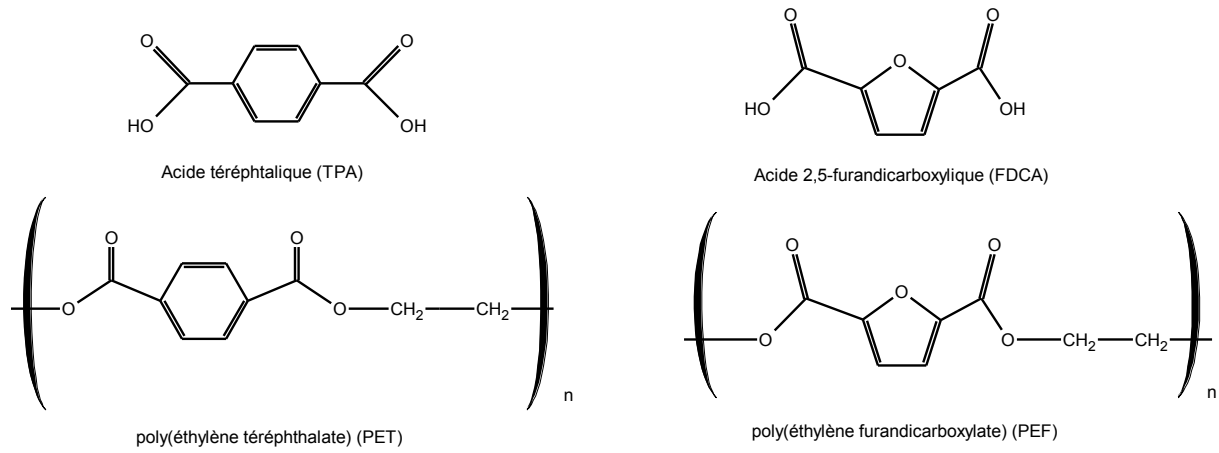
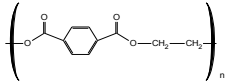
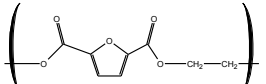
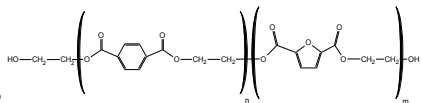
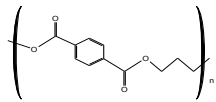
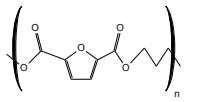
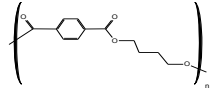
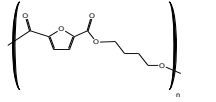
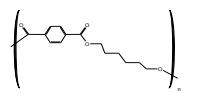
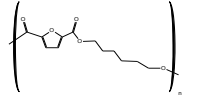
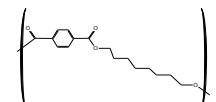
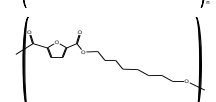


Figure I.6. Structures chimiques du TPA et du FDCA et de leurs polyesters respectifs PET et PEF obtenus par polycondensation avec l'éthylène glycol.

Tableau I.7. Propriétés physiques de différents polyesters obtenus à partir d'acide téréphtalique et leurs homologues furaniques mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (TGA).

Entrée	Polyester	DSC		TGA	
		T _g (°C) ¹	T _m (°C) ²	T _d (°C) ³	T _{dm} (°C) ⁴
1	PET 	79	245	407,3	440
2	PEF 	89,9	210,4	389,3	407,4
3 ¹⁴⁵	PET-ran-PEF 	62,4	220,1	408,2	450,9
4	PTT 	45	229	382,2	399,3
5	PTF 	57,9	nd ⁵	375,3	396,4
6	PBT 	48,5	227,1	384	407
7	PBF 	30,5	172,2	373,1	392,2
8	PHT 	36,1	150,7	386,1	400
9	PHF 	28,1	148,2	374,8	389
10	POT 	17,4	132,8	385,5	403,6
11	POF 	21,8	148,6	375,1	390,7

¹T_g : Température de transition vitreuse ; ²T_m : Température de fusion ; ³T_d : Température de décomposition thermique ; ⁴T_{dm} : Température de dégradation maximale ; ⁵nd : non déterminé

I.3. Sujet de la thèse

Mon sujet de thèse sur la valorisation de la biomasse lignocellulosique en HMF s'inscrit dans un contexte économique prometteur. Le projet est né dans une région, la Champagne-Ardenne, reconnue pour son potentiel agricole et qui s'est orientée dans le développement d'agro-industries afin de valoriser les agro-ressources. Les investissements privés et publics, dans le domaine de la recherche et du développement, n'ont cessé de s'accroître ces dernières années. De nombreuses avancées ont été initiées par les acteurs de cette région, afin de substituer le carbone végétal au carbone fossile. C'est ainsi, qu'en janvier 2006, est né le Pôle de Compétitivité Industries et Agro-Ressources (IAR) en Champagne-Ardenne et Picardie dont l'ambition est de devenir la référence européenne pour les valorisations non alimentaires des agro-ressources à l'horizon 2015. Le Pôle labellise les projets de Recherche et Développement à forte compétitivité, trouvant des débouchés sur les marchés des bioénergies, dont les biocarburants, les agro-matériaux, les biomolécules et les ingrédients alimentaires reposant sur le concept de raffinerie végétale. Au sein de ce pôle, l'entreprise Agro-industrie Recherches et Développement (ARD), centre de R&D mutualisé, travaille sur la valorisation des produits non comestibles tels que la paille de blé, le son ou encore la pulpe de betterave. Mon sujet de thèse découle d'un partenariat entre ARD et l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR) pour développer des nouvelles méthodologies de synthèse de molécules, à partir de la biomasse.

Le projet Furansynth, dont mes travaux font partis, consiste à élaborer un procédé de production d'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). L'acide téréphtalique est utilisé comme monomère d'une large gamme de polymères, allant des polyesters (PET) à des fibres à haute résistance (aramides). Malgré une littérature abondante, très peu de rapports prétendent à une application à court terme du FDCA dans le domaine des polyesters. La plupart des méthodes synthétiques publiées ont été appliquées à très petite échelle, et les rendements isolés ne sont que rarement décrits. Ce projet consiste donc à mettre au point des méthodologies permettant d'accéder au FDCA, à partir des polysaccharides présents dans la biomasse lignocellulosique (cellulose principalement). L'objectif premier est l'obtention, de manière économique, et industriellement viable, d'échantillons représentatifs de FDCA. Le FDCA peut être obtenu à partir de l'hydroxyméthyl furfural (HMF) qui est un intermédiaire clé de la préparation de

produits chimiques « plate-forme », notamment dans la chimie des biocarburants ou des polyesters verts. Cependant, le HMF a une réactivité telle, qu'il est difficile de l'obtenir avec une pureté élevée. Les techniques industrielles classiques sont, à ce jour, inadaptées pour la production de cet intermédiaire de grande valeur. L'objectif de mon projet s'inscrit donc dans la première étape de la synthèse du FDCA et consiste à développer une méthodologie de synthèse du HMF à partir de la biomasse lignocellulosique. Le procédé à mettre en place devra être de haute productivité et faiblement énergivore afin d'obtenir un prix compétitif.

Avant d'utiliser la biomasse comme matière première, nous commencerons par l'étude de la conversion des sucres de cette biomasse. Le schéma de synthèse du HMF à partir de la cellulose (cf. Schéma I.1) montre la présence de deux intermédiaires clés : le D-fructose et le D-glucose. Nous étudierons, dans un premiers temps, la conversion de ces deux sucres avant de nous occuper de la transformation directe de la cellulose et de la biomasse lignocellulosique. Tout au long de ces travaux, nous nous efforcerons de réduire les coûts, surtout au niveau des catalyseurs afin d'obtenir un procédé économiquement viable (cf. Schéma I.7).

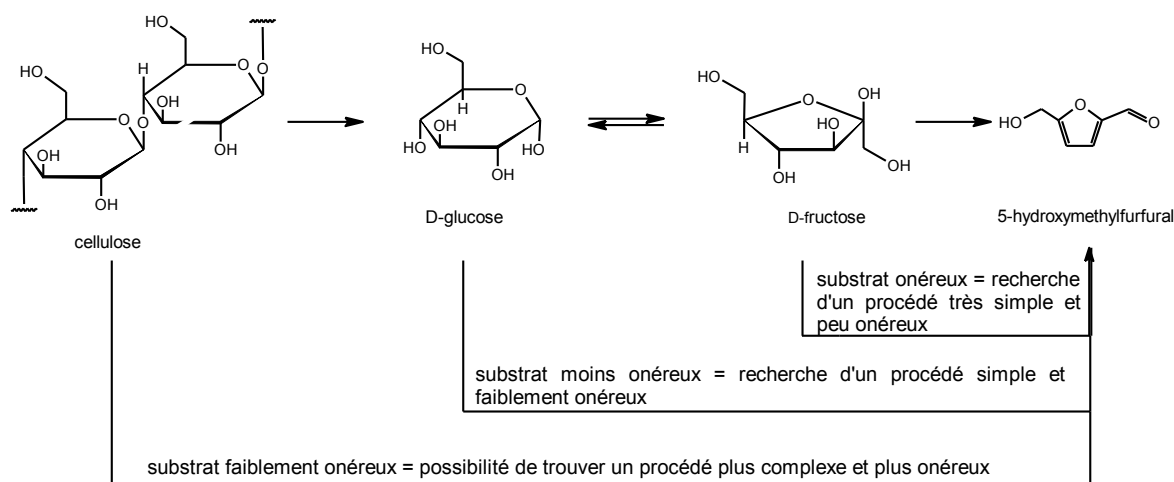


Schéma I.7. Méthodologie de synthèse du HMF à partir de la cellulose.

Références

- 1 Directive 2009/28/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 avril 2009
- 2 J. D. Wilson, J. K. Hamilton, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 49-53
- 3 W. Pigman, D. Horton, *The Carbohydrates*, 1970, New-York, Academic Press
- 4 M. Jarvis, *Nature*, 2003, **426**, 611-612
- 5 Y. Nishiyama, H. Chanzy, P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9074-9082;
Y. Nishiyama, J. Sigiyama, H. Chanzy, P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14300-14306
- 6 R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1096-1107
- 7 P. Dhepe, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 969-975
- 8 T. P. Nevell, S. H. Zeronian, *Cellulose Chemistry and its Applications*, 1985, New York, Ellis Horwood Limited
- 9 D. Fengel, G. Wegener, *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Berlin, 1984, p. 613
- 10 E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, 1977, **11**, 169-218
- 11 B. Saake, R. Lehnen, *Lignin* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007
- 12 H. De Cherisey, C. Roy and J. C. Pouet, La valorisation de la biomasse, Etude réalisée pour le compte de l'Ademe, mars 2007
- 13 O. O. James, S. Maity, L. A. Usman, K. O. Ajanaku, O. O. Ajani, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 1833-1850
- 14 R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemela, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1002-1016
- 15 G. Liu, J. M. Wu, I. Y. Zhang, Z. N. Chen, Y. W. Li, X. Xu, *J. Phys. Chem. A.*, 2011, **115**, 13628-13641
- 16 J. C. Serrano-Ruiz, R. Luque, A. Sepulveda-Escribano, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 5266-5281
- 17 E. Taarnong, C. M. Osmundsen, X. B. Yang, B. Voss, S. I. Andersen, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 793-804
- 18 J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali, R. T. Raines, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1268-1272
- 19 E. Lam, J. H. Chong, E. Majid, Y. L. Liu, S. Hrapovic, A. C. W. Leung, J. H. T. Luong, *Carbon*, 2012, **50**, 1033-1043

- 20 X. J. Shi, Y. L. Wu, P. P. Li, H. F. Yi, M. D. Yang, G. H. Wang, *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 480-487
- 21 J. H. Zhang, J. P. Zhuang, L. Lin, S. J. Liu, Z. Zhang, *Biomass Bioenergy*, 2012, **39**, 73-77
- 22 S. Sitthisa, D. E. Resasco, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 784-791
- 23 T. S. Hansen J. Mielby, A. Riisager, *Green Chem.*, 2011, **13**, 109-114
- 24 S. Hu, Z. Zhang, J. Song, Y. Zhou, B. Han, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1746-1749
- 25 X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1071-1077
- 26 Y. Román-Leshkov, J. N. Chheda, J. A. Dumesic, *Science*, 2006, **312**, 1933-1937
- 27 K. D. O. Vigier, A. Benguerba, J. Barrault, F. Jerome, *Green Chem.*, 2012, **14**, 285-289
- 28 G. Yong, Y. G. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 9485-9488;
Angew. Chem., Int. Ed., 2008, **47**, 9345-9348
- 29 H. B. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597-1600
- 30 Y. Roman-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature*, 2007, **447**, 982-986
- 31 W. R. Yang, A. Sen, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 597-603
- 32 X. Xiang, L. He, Y. Yang, B. Guo, D. M. Tong, C. W. Hu, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 735-741
- 33 N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green Chem.*, 2011, **13**, 824-827
- 34 L. C. Peng, L. Lin, J. H. Zhang, J. P. Zhuang, B. X. Zhang, Y. Gong, *Molecules*, 2010, **15**, 5258-5272
- 35 C. Z. Li, Z. B. Zhao, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, T. Zhang, *Carbohydr. Res.*, 2010, **345**, 1846-1850
- 36 K. I. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1849-1853
- 37 Y. S. Qu, C. P. Huang, J. Zhang, B. H. Chen, *Bioresour. Technol.*, 2012, **106**, 170-172
- 38 G. Yong, Y. G. Zhang and J. Y. Ying, *Angew. Chem.* 2008, **120**, 9485-9488
- 39 X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith, Jr., *Green Chem.*, 2009, **11**, 1327-1331

- 40 C. Z. Li, Z. B. Zhao, H. L. Cai, A. Q. Wang, T. Zhang, *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**, 2013-2017
- 41 J. N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342-350
- 42 F. L. Yang, Q. S. Liu, M. Yue, X. F. Bai, Y. G. Du, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4469-4471
- 43 S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Appl. Catal., A*, 2009, **363**, 93-99
- 44 A. A. Rosatella, S.P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem*, 2011, **13**, 754-794
- 45 J. Lewkowski, *Arkivoc*, 2001, **2**, 17-54
- 46 M. Antal, W. Mok, G. Richards, *Carbohydr. Res.*, 1990, **199**, 91-109
- 47 A. S. Amarasekara, L. D. Williams, C. C. Ebede, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 3021-3024
- 48 R. S. Assary, P. C. Redfern, J. Greeley, L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4341-1349
- 49 C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal., A*, 1996, **145**, 211-224
- 50 C. Y. Fan, H. Y. Guan, H. Zhang, J. H. Wang, S. T. Wang, X. H. Wang, *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**, 2659-2665
- 51 M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6622-6623
- 52 F. Guo, Z. Fang, T. J. Zhou, *Bioresour. Technol.*, 2012, **112**, 313-318
- 53 Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, M. E. Davis, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, **49**, 2530-2534
- 54 T. Liebert, T. Heinze, *Bioresources*, 2008, **3**, 576-601
- 55 R. C. Remsin, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.*, 2006, 1271-1273
- 56 J. Guan, Q. Cao, X. C. Guo, X. D. Mu, *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **963**, 453-462
- 57 Y. Yang, C. W. Hu, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2012, **14**, 509-513
- 58 C. Wang, L. T. Fu, X. L. Tong, Q. W. Yang, W. Q. Zhang, *Carbohydr. Res.*, 2012, **347**, 182-185

- 59 W. S.-L. Mok, M. J. Antal, Jr., G. Varhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**, 94-100
- 60 K. Ehara, S. J. Saka, *J. Wood Sci.*, 2005, **51**, 148-153
- 61 M. Sasaki, Z. Fang, Y. Fukushima, T. Adschiri, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 2883-2890
- 62 S. Yin, Y. Pan, Z. Tan, *Int. J. Green Energy*, 2011, **8**, 234-247
- 63 A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, N. Laosiripojana, *Fuel*, 2010, **89**, 2873-2880
- 64 S. Zhao, M. Cheng, J. Li, J. Tian, X. Wang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2176-2178
- 65 J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1979-1985
- 66 C. V. McNeff, D. T. Nowlan, L. C. McNeff, B. Yan, R. L. Fedie, *Appl. Catal. A.*, 2010, **384**, 65-69
- 67 W.-H. Hsu, Y.-Y. Lee, W.-H. Peng, K. C.-W. Wu, *Catal. Today*, 2011, **174**, 65-69
- 68 Y. Su, H. M. Brown, X. Huang, X. Zhou, J. E. Amonette, Z. Conrad Zhang, *Appl. Catal. A: Gen*, 2009, **361**, 117-122
- 69 C. Li, Z. Zhang, Z. K. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 5403-5405
- 70 P. Wang, H. Yu, S. Zhan, S. Wang, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 4179-4183
- 71 Y. Zhang, H. Du, X. Qian, E. Y.-X. Chen, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 2410-2417
- 72 M.-X. Tan, L. Zhao, Y. Zhang, *Biomass Bioenergy*, 2011, **35**, 1367-1370
- 73 S. Bali, M. A. Tofanelli, R. D. Ernst, E. M. Eyring, *Biomass Bioenergy*, 2012, **42**, 224-227; F. Tao, H. Song, L. Chou, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, **357**, 11-18; Y.-B. Yi, J.-W. Lee, Y.-H. Choi, S.-M. Park, C.-H. Chung, *Biomass Bioenergy*, 2012, **39**, 484-488; B. Kim, J. Jeong, D. Lee, S. Kim, H.-J. Yoon, Y.-S. Lee, J. Ku Cho, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1503-1506
- 74 F. Tao, H. Song, L. Chou, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 9000-9006; F. Tao, H. Song, J. Yang, L. Chou, *Carbohydr. Polym.*, 2011, **85**, 363-368
- 75 J. P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 150-166
- 76 A. S. Mamman, J. M. Lee, Y. C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2008, **2**, 438-454
- 77 M. J. Antal, T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.*, 1991, **217**, 71-85

- 78 D. Montané, J. Salvadó, C. Torras, *Biomass Bioenergy*, 2002, **22**, 295-304
- 79 R. Weingarten, J. Cho, W. C. Conner, G. W. Huber, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1423-1429
- 80 W. Riansa-Ngawong, P. Prasertsan, *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 103-110
- 81 O. Yemis, G. Mazza, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 7371-7378
- 82 O. Yemis, G. Mazza, *Bioresour. Technol.*, 2012, **109**, 215-223
- 83 E. Lam, J. H. Chong, E. Majid, Y. L. Liu, S. Hrapovic, A. C. W. Leung, J. H. T. Luong, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 535-541
- 84 A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.*, 2005, **229**, 414-423
- 85 C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Ind. Crops Prod.*, 1998, **7**, 95-99
- 86 J. Lessard, J. F. Morin, J. F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1231-1234
- 87 M. M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M. F. Ribeiro, A. A. Valente, *Appl. Catal., A*, 2012, **417-418**, 243-252
- 88 F. R. Tao, H. L. Song, L. J. Chou, *Can. J. Chem.*, 2011, **89**, 83-87
- 89 V. Choudhary, A. B. Pinar, S. I. Sandler, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1724-1728
- 90 T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, O. Theander, *Carbohydr. Res.*, 1995, **276**, 309-320
- 91 R. D. Sproull, P. R. Bienkowski, G. T. Tsao, *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 1985, **15**, 561-577
- 92 H. D. Mansilla, J. Baeza, S. Urzua, G. Maturana, J. Villasenor, N. Duran, *Bioresour. Technol.*, 1998, **66**, 189-193
- 93 K. J. Zeitsch, *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*, Elsevier, Amsterdam, 2000
- 94 Z. H. Zhang, Z. B. Zhao, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1111-1114
- 95 Y. Yang, C.-W. Hu, M.-M. Abu-Omar, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 405-410
- 96 E. M. Rubin, *Nature*, 2008, **454**, 841-845
- 97 P. L. Dhepe, R. Sahu, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2153-2156
- 98 Y. Lu, N. Moiser, *Biotechnol. Bioeng.*, 2008, **101**, 1170-1181
- 99 P. Maki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willfor, D. Y. Murzin, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 5638-5666

- 100 T. Marzialetti, M. B. V. Olarte, C. Sievers, T. Hoskins, P. K. Agrawal and C. W. Jones, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 7131-7140
- 101 Y.-Z. Lai, *Wood and cellulosic chemistry*, in ed. D. N.-S. Hon, N. Shiraishi, Dekker, Basel, Switzerland, 2001, 2nd edn, p. 443
- 102 A. Sharples, *Trans. Faraday Soc.*, 1957, **53**, 1003-1013
- 103 J. T. Edward, *Chem. Ind.*, 1955, 1102-1104
- 104 W. A. Farone, J. E. Cuzens, *Method of removing silica or silicates from solids resulting from the strong acid hydrolysis of cellulosic and hemicellulosic materials*, US Pat., 5782982, 1998
- 105 K. H. Kim, M. P. Tucker, Q. A. Nguyen, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2002, **98-100**, 147-159
- 106 E. I. Gürbüz, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 383-387
- 107 K. Inumaru, T. Ishihara, Y. Kamiya, T. Okuhara, S. Yamanaka, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 7769-7772; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7625-7628
- 108 E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wettstein, W. Y. Lim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1270-1274
- 109 H. Mehdi, V. Fabos, R. Tuba, A. Bodor, L. T. Mika, I. T. Horvath, *Top. Catal.*, 2008, **48**, 49-54
- 110 D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1493-1513
- 111 P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 3713-3729
- 112 N. Jacquet, C. Vanderghem, C. Blecker, M. Paquot, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 2010, **14**, 561-575
- 113 S. Dutta, S. De, Md. I. Alam, M. M. Abu-Omar, B. Saha, *J. Catal.*, 2012, **288**, 8-15
- 114 L. W. Burnett, I. B. Johns, R. F. Holdren, R. M. Hixon, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 502-505
- 115 J. G. M. Bremner, R. K. F. Keeys, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1068-1080
- 116 H. Y. Zheng, Y. L. Zhu, B. T. Teng, Z. Q. Bai, C. H. Zhang, H. W. Xiang, Y. W. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **246**, 18-23
- 117 Y. L. Zhu, H. W. Xiang, Y. W. Li, H. J. Jiao, G. S. Wu, B. Zhong, G. Q. Guo, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 208-210
- 118 H. Y. Zhang, Y. L. Zhu, Z. Q. Bai, L. Huang, H. W. Xiang, Y. W. Li, *Green Chem.*, 2006, **8**, 107-109

- 119 Q. Sun, S. F. Liu, X. H. Yao, Y. C. Su, Z. Q. Zhang, *Chin. J. Syn. Chem.*, 1996, **4**, 146-150
- 120 M. Chidambaram, A. T. Bell, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1253-1262
- 121 T. Thananattathanachon, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6616-6618
- 121 A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 1203-1379
- 123 A. S. Amarasekara, D. Green, E. McMillan, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 286-288
- 124 C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron, D. Tichit, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, H. U. Blaser, A. Baiker, R. Prins (Eds.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **108**, p. 399
- 125 J. P. Ma, Z. T. Du, J. Xu, Q. H. Chu, Y. Pang, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 51-54
- 126 A. Takagaki, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1562-1565
- 127 B. Saha, S. Dutta, M. M. Abu-Omar, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 79-81
- 128 G. A. Halliday, R. J. Young, V. V. Grushin, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2003-2005
- 129 S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargo, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today*, 2011, **160**, 55-60
- 130 S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, *Green Chem.*, 2012, **14**, 143-147
- 131 O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1138-1144
- 132 Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 672-675
- 133 M. A. Lilga, R. T. Hallen, M. Gray, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1264-1269
- 134 B. Saha, J. H. Espenson, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2005, **241**, 33-38
- 135 M. L. Ribeiro, U. Schuchardt, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 83-86
- 136 M. Kroger, U. Prüße, K. D. Vorlop, *Top. Catal.*, 2000, **13**, 237-242
- 137 A. Gandini, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. F. Sousa, M. Gomes, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2009, **47**, 295-298
- 138 A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8656-8664
- 139 M. Gomes, A. Gandini, A. J. D. Silvestre, B. Reis, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2011, **49**, 3759-3768
- 140 M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, G.Y. Zhou, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2012, **50**, 1026-1036

- 141 BioPlastek. Forum: *will Avantium's "PEF" bottles meet the needs of brand owners?*, 2011
- 142 J. P. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3457-3461
- 143 R. T. Mathers, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2012, **50**, 1-15
- 144 PepsiCo develops World's first 100 percent plant-based, renewably sourced PET bottle, <http://www.pepsico.com/PressRelease/PepsiCo-Develops-Worlds-First-100Percent-Plant-Based-Renewably-Sourced-PET-Bott03152011.html> (consulté en avril 2012)
- 145 A. F. Sousa, M. Matos, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvetre, J. F. J. Coelho, *Polym.*, 2013, **54**, 513-519

Chapitre II : Déshydratation de
monosaccharides sans catalyseur
dans un solvant organique par
chauffage conventionnel et sous
irradiation micro-ondes pour la
production de composés furaniques

Chapitre II: Déshydratation de monosaccharides sans catalyseur dans un solvant organique par chauffage conventionnel et sous irradiation micro-ondes pour la production de composés furaniques

Introduction

En raison des diverses origines, les matières organiques issues de la biomasse lignocellulosique ou de sa transformation sont des mélanges hétérogènes de macromolécules de nature très complexe. Afin de déterminer la composition de la biomasse, il est nécessaire de la fractionner. Le fractionnement de la biomasse peut également être nécessaire pour augmenter sa réactivité, notamment pour la production de molécules d'intérêt. Le fractionnement chimique ou enzymatique de la biomasse lignocellulosique permet d'obtenir des monosaccharides ou des oligosaccharides (cf. Figure II.1).

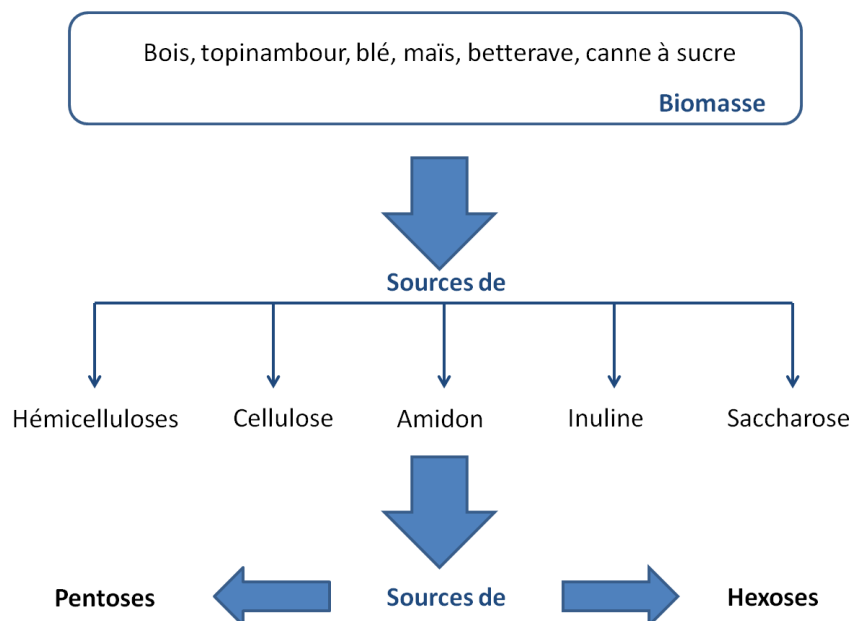


Figure II.1. Représentation schématique du fractionnement de la biomasse.

Dans ce chapitre, nous allons étudier la déshydratation de ces monosaccharides, et plus particulièrement des hexoses et des pentoses, afin d'obtenir les dérivés furaniques présentés dans le chapitre précédent. Nous chercherons à mettre au point des

procédés simples, sans utilisation de catalyseur afin de pouvoir réduire les coûts de production. Ces procédés devront également être facilement transposables à grande échelle.

La déshydratation de monosaccharides sans catalyseur, dans des solvants non-aqueux et non-ioniques, est rarement décrite. A notre connaissance, une des rares études de production efficace du HMF dans un système non catalysé, est celle réalisée à partir de D-fructose, dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) à 150 °C.^{1,2} La déshydratation de sucres nécessite souvent des températures élevées, supérieures à 100 °C mais des temps de réaction courts, afin de contrôler les réactions secondaires. Ce type de réaction pourrait bénéficier d'irradiation micro-ondes.

Après quelques rappels sur la déshydratation de monosaccharides, l'utilisation des micro-ondes pour la production de dérivés furaniques et les effets des solvants, un procédé de production du HMF et du furfural, sans catalyseur, dans un solvant organique, sera décrit.

II. 1. Rappels bibliographiques sur la déshydratation de monosaccharides

II.1.1. Déshydratation non catalysée

La déshydratation de monosaccharides et plus particulièrement de D-fructose en HMF est une réaction qui a été largement étudiée au cours des trois dernières décennies.^{3,4} Cette réaction, conduit à l'élimination de trois molécules d'eau. La fonction hydroxyle étant un nucléofuge peu labile, l'ajout d'un catalyseur acide de Brønsted ou de Lewis, en activant cette fonction, facilite la réaction.⁵ L'étude de réactions non catalysées a fait l'objet de quelques recherches ; elles ont été réalisées dans l'eau, dans des liquides ioniques et également dans des solvants organiques. Les meilleurs résultats sont présentés dans le Tableau I.1. Le plus faible rendement en HMF, en l'absence de catalyseur, est obtenu dans l'eau (cf. Tableau II.1, entrée 1). Ce résultat doit être dû notamment à la réhydratation du HMF formé, en acide lévulinique (LA) et en acide formique (FA) (cf. Schéma II.1) et aux réactions de polymérisation du HMF dans de telles conditions.⁶ Le chlorure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium ([HMIM]Cl) permet d'obtenir un bon rendement en un temps relativement court et à une température modérée (cf. Tableau II.1, entrée 2). Cependant, en raison du caractère encore onéreux

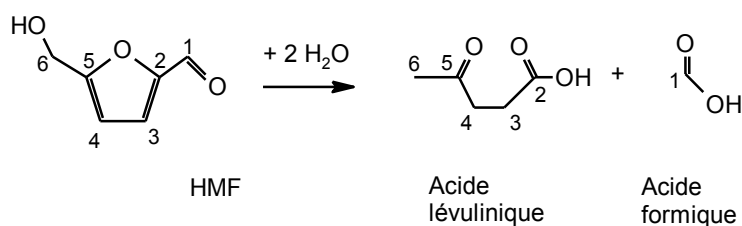
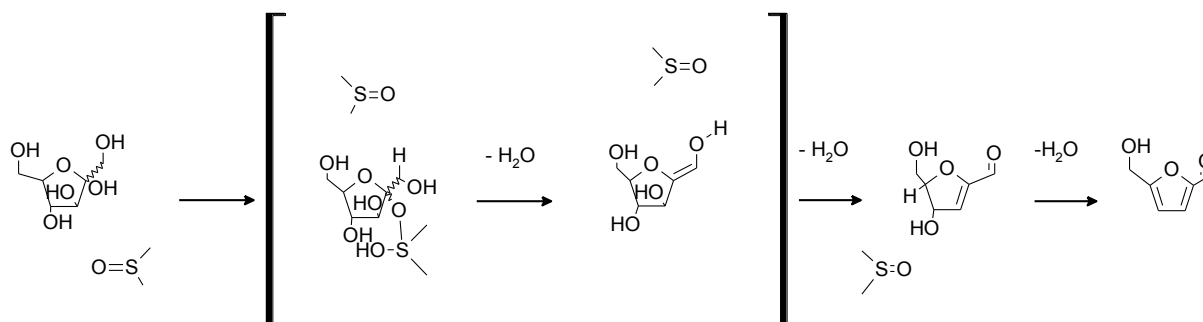
des liquides ioniques, nous ne nous intéresserons pas à ce type de solvant. Ainsi, le DMSO apparaît comme être le solvant de choix, pour une conversion efficace du D-fructose en HMF, en absence de catalyseur (cf. Tableau II.1, entrées 3 et 4).

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer le mécanisme de réaction de la déshydratation du D-fructose en HMF. Deux voies principales se sont dessinées, l'une via des intermédiaires acycliques et l'autre via des intermédiaires cycliques (cf. Chapitre I, Schéma I.2). La plupart des mécanismes implique la présence d'un catalyseur acide. A ce jour, seule l'équipe d'Amaraseka⁷ a étudié le mécanisme de la réaction de déshydratation du D-fructose en HMF, en l'absence de catalyseur dans le DMSO ; un des intermédiaires réactionnels, le (4R, 5R)-4-hydroxy-5-hydroxyméthyl-4,5-dihydroxyfuran-2-carbaldéhyde a été caractérisé par RMN (cf. Schéma II.2). Quant aux liquides ioniques, il s'est avéré qu'ils ne jouaient pas seulement le rôle de solvant mais également de promoteur réactionnel.^{8,9} En effet, les études cinétiques des réactions dans les liquides ioniques ont montré que les énergies d'activation de formation et de décomposition du HMF étaient similaires à celles reportées pour les réactions catalysées.⁸

Le DMSO semble ainsi être un bon solvant pour déshydrater le D-fructose en HMF, sans ajout de catalyseur. Le mécanisme réactionnel présenté sur le Schéma II.2 reste cependant sujet à discussion car l'intermédiaire proposé n'a pas été isolé. L'établissement d'un mécanisme clair et non discutable reste d'actualité.

Tableau II.1. Déshydratation du D-fructose en HMF en absence de catalyseur.

Entrée	Conc. Fructose (wt%)	Solvant	T. (°C)	Temps (h)	Rdt. (%)	Conv. (%)	Sélect. (%)	Réf.
1	4,5	H ₂ O	175	1,5	56	72	78	10
2	23	[HMIM]Cl	90	0,75	92	98	94	8
3	5	DMSO	100	16	100	100	100	2
4	21	DMSO	150	2	92	-	-	1
5 ^a	2	DMSO/acétone	180	0,33	66	85	78	11
6	10	DMA/LiCl	120	2	65	-	-	12

^a Chauffage sous irradiations micro-onde**Schéma II.1. Hydratation du HMF en acides lévulinique et formique****Schéma II.2. Mécanisme de déshydratation du D-fructose catalysée par le DMSO proposé par Amarasekara.⁷**

II.1.2. Utilisation des micro-ondes pour la synthèse du HMF

Comme montré dans le Tableau II.1, la réaction de déshydratation de monosaccharides et plus particulièrement du D-fructose en HMF, nécessite de fortes températures et des temps de réaction relativement longs. L'irradiation par micro-ondes qui permet de chauffer rapidement et de manière intense semble être une technologie intéressante à développer pour cette transformation. De plus, l'obtention d'une température élevée sur un temps très court pourrait limiter la dégradation du HMF qui est thermosensible.

II.1.2.1. Les micro-ondes en synthèse organique

Depuis une vingtaine d'années, les chimistes organiciens se sont aperçus que les micro-ondes étaient très efficaces pour chauffer des mélanges réactionnels, permettant de réaliser des transformations chimiques plus rapidement et plus efficacement qu'avec un chauffage classique.¹³ De nombreux exemples de réactions chimiques très lentes avec un chauffage conventionnel, ont ainsi été rendus possibles, efficaces et rapides.¹⁴ L'explication de cette efficacité des micro-ondes a été abordée de diverses manières et globalement, deux effets ont été mis en avant : l'effet thermique et l'effet non-thermique des rayonnements très polarisants nommé "l'effet spécifique des micro-ondes " qui est encore un sujet controversé.¹⁵

Le chauffage sous irradiation micro-ondes utilise la capacité de certains composés (liquides ou solides) à convertir l'énergie électromagnétique en chaleur. Le chauffage conventionnel permet une élévation de la température du milieu par conduction thermique et par convection, c'est-à-dire depuis les surfaces en contact du récipient vers le centre, grâce à l'agitation. Au contraire, les irradiations micro-ondes chauffent par rayonnement, ce qui permet dans ce cas une élévation de la température extrêmement rapide.¹⁶ D'autres effets thermiques moins conventionnels sont également décrits. Ainsi, il a été suggéré que les micro-ondes ne stimulaient pas de la même manière toutes les molécules, et pourraient chauffer 'sélectivement' certains réactifs ou catalyseurs, ce qui pourrait induire une augmentation de la vitesse de réaction, ou même induire des réactions différentes. Mingos et son équipe ont observé que certains solvants polaires pouvaient être chauffés au dessus de leur point d'ébullition, sous irradiation

micro-ondes, sans s'évaporer.¹⁷ Cet effet pourrait ainsi expliquer l'amélioration des vitesses de réaction observée en chimie organique.

Pour l'effet non-thermique des micro-ondes, il est admis que l'énergie véhiculée par les ondes 'micro-ondes' est trop faible pour pouvoir induire des ruptures de liaisons chimiques. Cependant, des hypothèses ont été émises sur la stabilisation d'intermédiaires chimiques, qui se traduit par un abaissement de la barrière énergétique à franchir, pour que la réaction fonctionne.¹⁸ Si cette barrière est abaissée, l'apport énergétique par le chauffage peut être moindre et les temps de réaction diminués. Si plusieurs réactions simultanées sont possibles, celles dont les intermédiaires sont les plus stabilisés seraient favorisées.

En résumé, ce mode de chauffage non-conventionnel permettrait non seulement d'augmenter la vitesse de réaction, mais permettrait également d'obtenir des espèces chimiques différentes. Cependant, comme énoncé ci-dessus, ces effets sont contestés par certains scientifiques car les principes théoriques de ces effets restent trop fragiles. Cela ne signifie pas la fin de l'utilisation des micro-ondes car les temps de réaction sont généralement considérablement réduits.

II. 1.2.2. L'utilisation des micro-ondes pour la déshydratation

L'utilisation des micro-ondes, permettant la mise au point de méthodes de synthèse rapide, expéditive et peu onéreuse, a attiré progressivement l'attention des laboratoires, pour la valorisation des sucres, issus de la biomasse lignocellulosique. Les avantages des micro-ondes tels que l'amélioration des vitesses de réaction et des rendements, combinés à de meilleures régio-, chimio-sélectivités et sélectivités anomériques sont apparus intéressants pour la déshydratation des monosaccharides (cf. Tableau II.2). Par exemple, la déshydratation du D-fructose, dans le DMSO, en présence de [ASCBI][OTf], pour un même rendement est plus rapide sous irradiation micro-ondes que sous chauffage conventionnel (cf. Tableau II.2, entrées 1 et 2). Avec le D-fructose en présence de TiO₂ dans l'eau, le rendement sous irradiation micro-ondes est supérieur à celui sous chauffage conventionnel, pour un même temps de réaction (cf. Tableau II.2, entrées 3 et 4). Dans les deux autres exemples du Tableau II.2, le chauffage sous irradiation micro-ondes permet à la fois de réduire le temps de réaction et d'améliorer nettement les rendements (cf. Tableau II.2, entrées 5 à 8). D'autres études

ont montré que l'irradiation des micro-ondes, dans ce type de réaction, permettaient de réduire les problèmes rencontrés, sous chauffage conventionnel, tels que des dégradations de produits.¹⁹

Tableau II.2. Avantages du chauffage sous irradiations micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel.

Entrée	Substrat	Solvant	Catalyseur (quantité)	T. (MO ou TH)	Temps	Rdt. (%)	Ref.
1	D-fructose	DMSO	[ASCBI][OTf] ^a (50 mol%)	100 °C (MO)	5 min	86	20
2	D-fructose	DMSO	[ASCBI][OTf] ^a (50 mol%)	100 °C (TH)	3 h	86	14
3	D-fructose	Eau	TiO ₂ (1 wt%)	200 °C (MO)	3 min	35	21
4	D-fructose	Eau	TiO ₂ (1 wt%)	200 °C (TH)	3 min	12	15
5	D-fructose	Eau	AlCl ₃ (50 mol%)	120 °C (MO)	5 min	55	22
6	D-fructose	Eau	AlCl ₃ (50 mol%)	120 °C (TH)	1 h	14	16
7	D-glucose	[BMIM]Cl	CrCl ₃ (3,6 wt%)	400 W (MO)	1 min	91	23
8	D-glucose	[BMIM]Cl	CrCl ₃ (3,6 wt%)	100 °C (TH)	1 h	17	17

^a[ASCBI][OTf] : 3-allyl-1-(4-sulfurylchloride butyl)imidazolium trifluoromethanesulfonate

De plus, l'irradiation des micro-ondes permet de diminuer l'énergie d'activation ou d'augmenter le facteur pré-exponentiel dans l'équation d'Arrhenius (cf. Equation 1) par orientation des espèces polaires dans le champ électromagnétique,²⁴ influençant ainsi la vitesse de la réaction.

$$\text{--- (1)}$$

où k : coefficient de vitesse ; A : facteur pré-exponentiel ;

Ea : énergie d'activation ; R : constante des gaz parfaits

L'effet non-thermique de l'irradiation des micro-ondes semble favoriser les réactions non catalysées de déshydratation du D-fructose²⁵ (cf. Tableau II.3). Pour une même température de réaction, le chauffage, sous irradiations micro-ondes, permet une

meilleure conversion du D-fructose dans [BMIM]Cl et un meilleur rendement en HMF que sous chauffage conventionnel.

Tableau II.3. Avantage du chauffage sous irradiations micro-ondes pour la déshydratation du D-fructose non catalysée^a

Entrée	Solvant	Mode de chauffage	Concentration D-fructose (wt%)	Temps (min)	Rendement (%)	Conversion (%)	Ref.
1	[BMIM]Cl	MO	9	1	98	99	26
2	[BMIM]Cl	TH	9	5	82	84	22

^a Conditions de réaction : D-fructose préalablement dissous dans [BMIM]Cl à 80 °C pendant 2 min puis immédiatement placé dans le réacteur pour le micro-ondes (400 W) ou dans le ballon pour le chauffage conventionnel (155 °C). La température relevée à la fin de la réaction sous irradiations est la même que la consigne de température du bain d'huile pour le chauffage conventionnel.

Pour les réactions catalysées par des acides solides, l'utilisation des micro-ondes permet d'améliorer l'activité catalytique. 90 % de rendement en HMF ont été atteints, à partir de D-fructose à 2 wt% dans un mélange DMSO-acétone, en présence de résines échangeuses d'ions à 150 °C, pendant 10 min.²⁷ Cette méthode est également efficace pour des concentrations en D-fructose plus importantes, de l'ordre de 10 wt% : un rendement de 82 % pour une conversion de 96 % est obtenu en 10 min. La présence de catalyseur acide, sous irradiations micro-ondes, permet ainsi d'augmenter les rendements en HMF, tout en diminuant manifestement le temps de réaction.

II.1.3. Effet des solvants sur la déshydratation

Nous avons rappelé précédemment que le solvant pouvait jouer un rôle dans les réactions réalisées, sous irradiations micro-ondes. Il peut jouer en fait un rôle quel que soit le mode de chauffage. En effet, le solvant est le liquide dans lequel se déroule une réaction chimique. Il est souvent indispensable, servant de support à la réaction chimique et peut également stabiliser un intermédiaire réactionnel influençant ainsi la vitesse de réaction. De plus, la réaction peut seulement être possible dans certains solvants. Comme décrit précédemment, différents solvants (H₂O, solvants organiques ou liquides ioniques) sont utilisés pour la réaction de déshydratation de monosaccharides. La sélectivité peut dépendre de la nature du solvant. Ce dernier peut

avoir des effets sur les équilibres conformationnels et rotationnels des monosaccharides.^{28,29} En effet, parce que les différences d'énergie de Gibbs entre deux isomères de conformation sont souvent très faibles et que les enthalpies de solvation des solutés dipolaires sont au moins aussi grandes ou souvent beaucoup plus importantes, le milieu peut affecter considérablement les équilibres conformationnels. Ensuite, à cause de la présence de fonctions hydroxyles libres dans les monosaccharides, des liaisons hydrogène peuvent se former entre le sucre et le solvant, si ce dernier possède un atome avec un doublet d'électrons libres.³⁰

La stabilité des différents composés (substrats, catalyseurs, produit final) dans le solvant va également entrer en jeu. Le HMF étant peu stable, il sera primordial d'utiliser un solvant dans lequel il ne se dégrade pas. La variation des rendements en HMF avec la nature du solvant réactionnel pourrait être due aux différentes stabilités du HMF dans ces solvants.

Le choix de réaliser la synthèse du HMF, dans le DMSO, en phase homogène se justifie ainsi à plusieurs niveaux :

- *au niveau physico-chimique* : une première étude³¹ a montré que le DMSO se comporte comme un véritable 'piège à eau', d'une part pour l'eau libérée par la réaction de déshydratation du D-fructose et d'autre part, vis-à-vis de l'eau introduite avec le sucre, dans le cas du traitement d'un sirop de fructose. Les réactions de dégradation mettant en jeu l'eau sont ainsi bloquées et le HMF stabilisé. Le DMSO est, de plus, bien connu pour favoriser les réactions de déshydratation thermique intramoléculaire de nombreux alcools.³² Plusieurs auteurs ont proposé des mécanismes réactionnels, tendant à expliquer le rôle du DMSO dans ce type de réaction, en présence ou non d'un catalyseur acide.^{1,7,33} En outre, dans le cas du D-fructose, le DMSO agit sur les équilibres d'isomérisation,³⁴⁻³⁸ les vitesses de protonation des groupements hydroxyles des sucres³⁹ et les équilibres conduisant à la formation de dianhydrides.⁴⁰ Plus récemment, des études par modélisation moléculaire, effectuées par l'équipe de Vlachos,⁴¹ ont mis en évidence le rôle positif du DMSO sur la stabilisation du HMF et sur la sélectivité.

L'effet du DMSO sur le HMF a été comparé à celui de l'eau car ce solvant est présent dans le milieu, à l'issue de la réaction de déshydratation, à partir du D-fructose. Cette étude⁴¹ montre que l'interaction entre le HMF et ces deux solvants se produit entre

l'atome d'oxygène du solvant et l'atome de carbone de la fonction carbonyle du HMF. Cette dernière est la fonction impliquée, lors de la réaction d'hydratation du HMF, pour donner les acides lévulinique et formique. Or, ces travaux montrent que le DMSO forme des liaisons plus fortes que l'eau avec le HMF, au niveau de cette fonction. L'eau est ainsi éloignée de cette région, ce qui empêche la réaction d'hydratation. Cet éloignement est d'autant plus accentué par le caractère hydrophobe de l'atome de soufre et des fonctions méthyles du DMSO.

En plus de cette stabilisation du HMF, le DMSO joue un rôle sur la sélectivité de la réaction, en interagissant avec le D-fructose. Cette étude compare également les interactions du DMSO et de l'eau avec le D-fructose. Les deux solvants, étant des accepteurs de liaisons hydrogène, sont en compétition, dans l'environnement immédiat de l'atome d'hydrogène de la fonction hydroxyle du D-fructose, pour former une liaison avec leur atome d'oxygène. Cette étude montre que le DMSO forme une liaison plus forte que l'eau et qu'il va se situer dans la première sphère de solvation du D-fructose, au détriment de l'eau. Cette dernière est donc éloignée de l'atome d'hydrogène, à cause de l'interaction du DMSO et à cause du caractère hydrophobe énoncé précédemment. Cette interaction du DMSO avec l'hydrogène permet de protéger la molécule de D-fructose, contre les réactions de polymérisation qui se forment par liaison glycosidique entre molécules de D-fructose.

Cependant, l'eau est également un donneur de liaisons hydrogène, contrairement au DMSO, ce qui lui permet d'interagir avec l'oxygène de la fonction hydroxyde du D-fructose. Or, la présence d'eau au contact de l'oxygène de la fonction hydroxyle du D-fructose est bénéfique pour la déshydratation acide initiée par le transfert d'un proton vers la fonction hydroxyle. Les interactions distinctes du DMSO et de l'eau avec l'atome d'hydrogène ou l'atome d'oxygène de la fonction hydroxyle du DMSO, permettent ainsi de protéger le D-fructose des réactions secondaires de polymérisation et de favoriser la réaction de déshydratation, d'où l'influence sur la sélectivité.

-au niveau du procédé et de son transfert à l'échelle industrielle : la réaction menée en phase homogène est remarquablement simple car des rendements sont obtenus en deux heures, par simple chauffage à 150°C et sous agitation d'une solution de D-fructose dans le DMSO.¹ De plus, ce dernier est un solvant largement utilisé dans de nombreux domaines, du fait de sa faible toxicité, de sa stabilité thermique et de son

remarquable pouvoir solubilisant. En effet, il est capable de dissoudre à la fois des composés polaires et non-polaires mais également des sels.⁴² Cette importante solubilité est due à la polarité de la liaison S-O impliquant la formation de fortes liaisons hydrogène. Une étude a d'ailleurs démontré que les liaisons hydrogène entre l'eau et le DMSO étaient environ 30 % plus fortes que les liaisons eau-eau.⁴³ Le DMSO solubilise de nombreux composés organiques, y compris certaines résines et polymères, et certains composés inorganiques. Il possède un champ d'utilisation très large comme solvant réactionnel, de polymérisation, d'extraction, de nettoyage et de décapage, notamment pour les peintures et pour les résines de circuits imprimés, ainsi que comme réactif de laboratoire. Le DMSO sert également d'agent de cryoconservation et est utilisé pour ses propriétés thérapeutiques dans diverses applications médicales, paramédicales et vétérinaires. Il aurait été synthétisé pour la première fois en 1866 par le chimiste russe Alexander Zaytsev. La production industrielle de DMSO consiste en l'oxydation catalytique du diméthylsulfure (DMS) en présence d'oxygène ou de dioxyde d'azote. Sans catalyseur, la réaction est possible à une pression de 7,2 MPa et à 105 °C avec un rendement supérieur à 90 %.⁴⁴ Le DMSO est aujourd'hui un produit secondaire de l'industrie papetière, issu de la production de pâte à papier (papier de type Kraft).⁴² Grâce à une faible toxicité et une faible écotoxicité et à un haut point éclair, le DMSO est maintenant considéré comme un solvant sans danger à la fois pour la synthèse et pour son application en formulation.

II.2. Production de dérivés furaniques

Au vu des résultats énoncés dans la partie précédente, le DMSO semble intéressant comme solvant, pour induire la déshydratation de D-fructose, sans ajout de catalyseur et pour stabiliser le HMF. De plus, avec un prix de 1,11 €/kg (source ICIS), le DMSO apparaît plus attractif que les liquides ioniques. Nous allons analyser la déshydratation de monosaccharides, en commençant par le D-fructose, dans différents solvants organiques, sans ajout de catalyseur, afin de savoir si les caractéristiques du DMSO pourraient se retrouver avec d'autres solvants organiques.

II.2.1. Réaction du D-fructose

Comme décrit ci-dessus, la déshydratation du D-fructose, dans le DMSO, sans catalyseur est efficace. Nous allons compléter cette étude avec l'utilisation d'irradiation micro-ondes. Nous élargirons cette étude à d'autres solvants organiques, afin d'approcher les mécanismes mis en jeu.

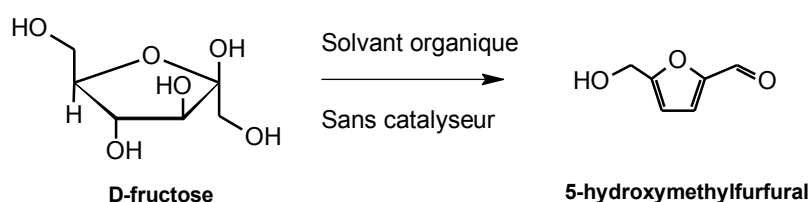


Schéma II.3. Voie de synthèse développée dans l'étude à partir de D-fructose.

II.2.1.1. Etude de la déshydratation du D-fructose dans différents solvants organiques

La déshydratation du D-fructose à la concentration de 15 wt%, a été étudiée, sans catalyseur, sous irradiations micro-ondes (500 W), dans divers solvants organiques. L'évolution de chaque réaction a été suivie en fonction du temps. Les meilleurs résultats sont présentés dans le Tableau II.4. En 15 minutes, des taux de conversion supérieurs à 78 % sont obtenus, dans tous les solvants. La comparaison avec les réactions, sous chauffage conventionnel (cf. Tableau II.1, entrées 3, 4 et 6), montre l'efficacité de l'irradiation des micro-ondes pour cette réaction. Cependant, seul le DMSO permet d'obtenir une bonne sélectivité en HMF. Les glycols qui ont déjà été décrits pour la production du HMF⁴⁵ sont, dans ces conditions, inefficaces. Il en est de même pour les réactions dans le tétraglyme, le triglyme et la γ -butyrolactone. Les comparaisons des paramètres de Hansen (cf. Figure II.2) ainsi que les capacités des différents solvants à absorber les micro-ondes (cf. Tableau II.4) n'ont pas permis d'apporter une explication quant au rôle du DMSO, dans la déshydratation du D-fructose.^{46,47} Par exemple, bien que la diméthylsulfone présente des propriétés physico-chimiques proches de celles du DMSO, la sélectivité en HMF, dans ce solvant, est nettement inférieure à celle dans le DMSO (cf. Figure II.2 et Tableau II.4, entrée 4). La N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), est

le solvant permettant d'obtenir les meilleurs résultats, après le DMSO, alors que sa capacité à absorber les micro-ondes n'est pas importante (cf. Tableau II.4, entrée 8 et Tableau II.5, entrée 3). Les meilleures sélectivités en HMF étant obtenues dans le DMSO, la NMP, le DMA et l'acide acétique, la stabilité du HMF a été étudiée dans ces solvants (cf. Tableau II.6). Des dégradations relativement importantes ont été observées sauf dans le DMSO. D'autres sulfoxides et sulfones ont également été testés mais la faible stabilité du HMF dans ces solvants, les rendent inintéressants.

Tableau II.4. Conversion du D-fructose en HMF dans différents solvants organiques sous irradiation micro-ondes.^a

Entrée	Solvant	Temps (min)	Conversion D-Fructose (%)	Sélectivité HMF (%)	Sélectivité LA ^b (%)
1	Glycérol	3	78	4	nd ^c
2	Ethylène glycol	12	81	7	nd
3	Propylène glycol	15	76	9	nd
4	Diméthylsulfone	10	100	2	nd
5	Tétraglyme	12	93	1	0
6	DMSO	10	100	71	2
7	DMA	8	87	25	17
8	NMP	10	97	33	2
9	Acide acétique	15	87	32	16
10	γ -butyrolactone	10	98	8	0
11	Triglyme	10	97	3	0

^a Conditions de réaction : D-fructose (15 wt%), solvant, irradiations micro-ondes (500 W). ^b LA : Acide lévulinique, ^c nd : non déterminé

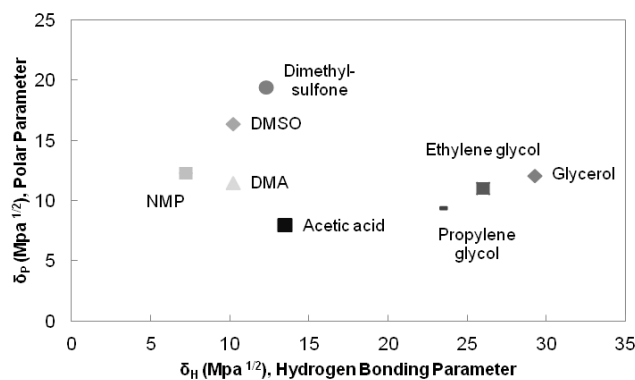


Figure II.2. Paramètres de Hansen de divers solvants définis par l'expression du paramètre partiel de polarité (δ_p) en fonction du paramètre partiel de liaison hydrogène (δ_H)⁴⁶

Tableau II.5. Valeurs de Loss tangents ($\tan \delta$) de différents solvants (2.5 GHz, 20°C)⁴⁷

Entrée	Solvant	Tan δ
1	Ethylène glycol	1,350
2	DMSO	0,825
3	NMP	0,275
4	Acide acétique	0,174
5	DMF ^a	0,161
6	H ₂ O	0,123

^a DMF : diméthylformamide

Tableau II.6. Etude de la stabilité du HMF dans différents solvants organiques^a

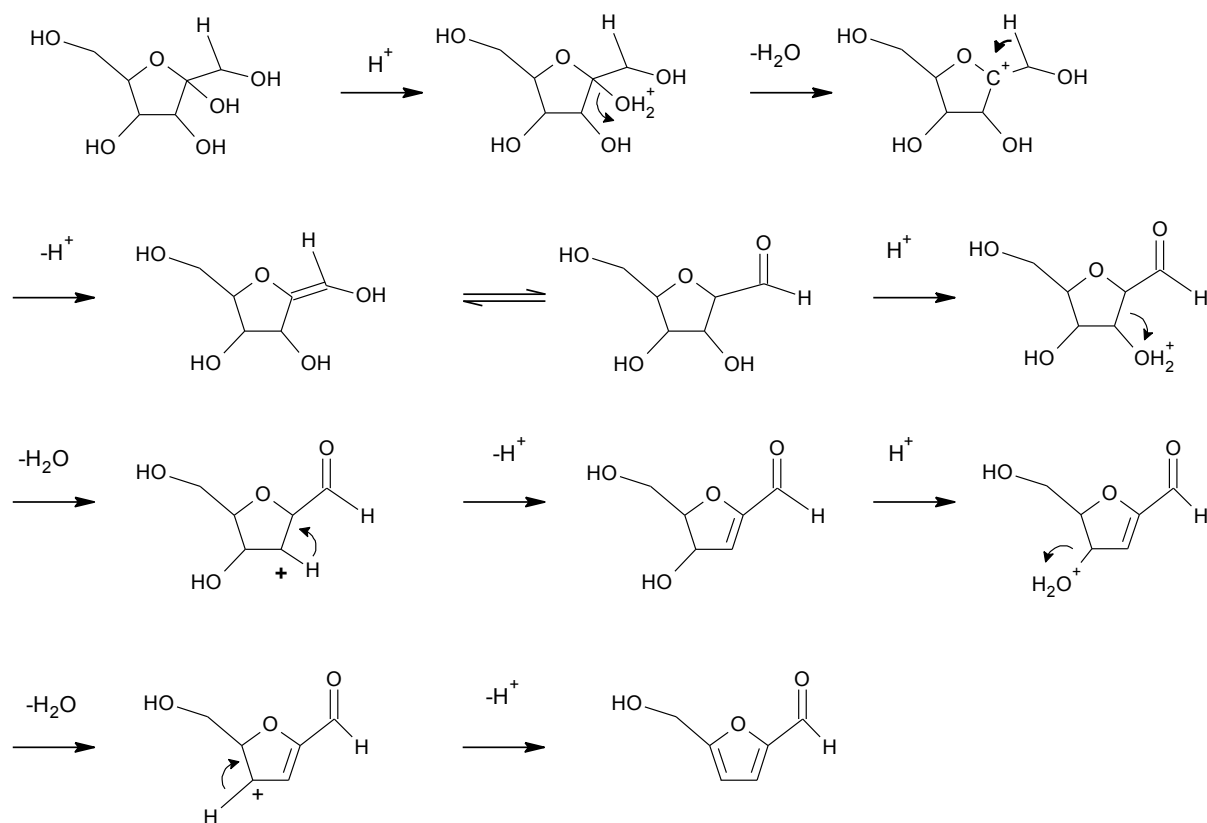
Entrée	Solvant	Temps (min)	% dégradation du HMF
1	DMSO	10	3
2	DMA	8	34
3	NMP	10	30
4	Acide acétique	15	42

^a Conditions de réaction : HMF (10 wt%), solvants, irradiations micro-ondes (500 W).

II.2.1.2. Etude de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO

II.2.1.2.1. Etude de la puissance des irradiations micro-ondes

Pour une même concentration en D-fructose et pour un même temps d'irradiation dans le DMSO, le meilleur rendement (82 %) en HMF a été obtenu à 900 W (cf. Tableau II.7, entrée 4). La sélectivité est similaire à 700 W (cf. Tableau II.7, entrée 3), mais décroît significativement avec la diminution de la puissance d'irradiation (cf. Tableau II.7, entrées 1 et 2). A 350 W, il est surprenant d'observer la plus faible sélectivité alors que la conversion du D-fructose est également la plus faible (cf. Tableau II.7, entrée 1). Cela suppose que les intermédiaires impliqués⁴⁸ pourraient induire un retard dans la formation de HMF. Caratzoulas et Vlachos ont décomposé la conversion du D-fructose en HMF en 3 étapes : 1/ protonation et première déshydratation, 2/ seconde déshydratation et 3/ troisième déshydratation et perte d'un proton.⁴⁹ Une proposition de mécanisme inspirée de ces travaux est présentée sur le Schéma II.4. Au cours de ces différentes étapes, des intermédiaires plus ou moins stables se forment. L'étape cinétiquement déterminante est le transfert d'un proton de deux carbones vicinaux du cycle avant la troisième déshydratation. Cette étape requiert une énergie d'activation de 31,8 kcal/mol alors que les étapes de déshydratation nécessitent des énergies d'activation comprises entre 6 et 24,8 kcal/mol. Aussi sous de faibles irradiations micro-ondes, l'énergie d'activation nécessaire ne doit pas être atteinte.

Schéma II.4. Proposition de mécanisme inspirée des travaux de Caratzoulas et Vlachos⁴⁹Tableau II.7. Déshydratation du D-fructose dans le DMSO sous différents puissances d'irradiations micro-ondes (MO)^a

Entrée	Puissance MO (W)	Conversion D-Fructose (%)	Sélectivité en HMF (%)
1	350	89	62
2	500	99	69
3	700	99	80
4	900	99	82

^a Conditions de réaction : D-fructose (2 g, 15 wt%), DMSO, irradiations micro-ondes (7 min).

II.2.1.2.2. Etude de l'effet de la concentration en D-fructose

L'étude de la variation de la concentration du D-fructose nous a permis de conclure que le DMSO doit être en excès par rapport au D-fructose pour obtenir de bons rendements en HMF et limiter les réactions parasites¹ (cf. Tableau II.8). Sous irradiation micro-ondes, il suffit de 4 minutes, avec une solution concentrée à 10 wt% de D-fructose dans le DMSO, pour obtenir un rendement de 92 %. Des résultats similaires ont été obtenus, sous chauffage conventionnel, mais avec des temps de réaction plus longs (cf. Tableau II.8, entrées 3 et 4). Une augmentation de la concentration en D-fructose conduit à une sélectivité inférieure quelque soit le temps de réaction (cf. Tableau II.8, entrées 2 et 3).

Tableau II.8. Effet de la concentration du D-fructose sur la sélectivité en HMF sous irradiations micro-onde ou chauffage conventionnel dans le DMSO^a

Entrée	D-Fructose (wt%)	TH ou MO	Temps (min)	Conv. D-Fructose (%)	Sélect. HMF (%)
1	10	MO	4	100	92
2	15	MO	7	98	82
3	18	MO	4	98	57
4	10	TH	300	100	90

^a Conditions de réaction : D-Fructose, DMSO, TH (chauffage conventionnel, 150 °C), MO (irradiations micro-ondes, 900 W)

II.2.1.2.3. Etude de l'influence de la température et de l'atmosphère

Le suivi de la réaction par RMN n'a pas permis de détecter l'intermédiaire suspecté par Amarasekara. En raison de la vitesse importante des réactions sous irradiation micro-ondes, l'étude des différents paramètres a été réalisée, sous chauffage conventionnel, afin d'appréhender les différentes étapes. A 110 et 150 °C, aucune différence n'est observée entre les réactions conduites sous atmosphère inerte ou sous air (cf. Tableau II.9, entrées 1, 3 et 4, 5 et 6). Sous pression réduite, les résultats sont en accord avec ceux de l'équipe de Shimizu qui a démontré qu'un vide de l'ordre de 0,2 10⁵ Pa diminuait les rendements en HMF⁵⁰ (cf. Tableau II.9, entrée 2).

Tableau II.9. Réaction du D-fructose dans le DMSO sous différentes conditions réactionnelles^a

Entrée	Atm.	Température (°C)	Pression (10 ⁵ Pa)	Temps (h)	Conv. D- Fructose (%)	Sélec. HMF (%)
1	Air	110	1,01	6	100	59
2	Air	110	0,2	6	79	39
3	Azote	110	1,01	6	100	54
4	Air	150	1,01	5	100	90
5	Azote	150	1,01	5	100	90
6	Argon	150	1,01	5	100	90

^aD-Fructose (2 g, 10 wt%), DMSO, chauffage conventionnel.

D'après Santosusso et Swern,³³ l'obtention de rendements élevés dans le DMSO serait due à des espèces catalytiques provenant de la thermolyse du DMSO en présence d'oxygène.⁵¹ Or, nous avons montré qu'à 150 °C, les rendements en HMF étaient identiques, sous atmosphère inerte ou à l'air. Nous avons alors chauffé du DMSO à 150°C et à l'air pendant 6 h, puis l'avons utilisé pour la réaction de déshydratation, à partir du D-fructose. Au cours du chauffage préalable, le pH du DMSO évolue de 7,4 à 4, confirmant la formation d'espèces acides. La déshydratation du D-fructose avec le DMSO préalablement chauffé a ensuite été réalisée à 110°C. La cinétique de la réaction est présentée sur la Figure II.3. Dans le DMSO 'chauffé', le D-fructose se convertit plus rapidement en début de réaction que dans le DMSO 'pur'. La conversion du D-fructose est complète en 4 h mais le rendement en HMF a quasiment la même valeur dans les deux milieux. Bien qu'ils semblent accélérer la vitesse initiale de formation du HMF comme cela a déjà été montré par les travaux de Raymond,⁵² les acides formés lors de la dégradation thermique du DMSO, n'influent donc pas sur le rendement final en HMF. La présence de produits polymériques, qui apparaissent plus intensément en fin de réaction dans le DMSO 'chauffé' que dans du DMSO 'pur', pourraient être à l'origine de la valeur limite du rendement maximal en HMF.

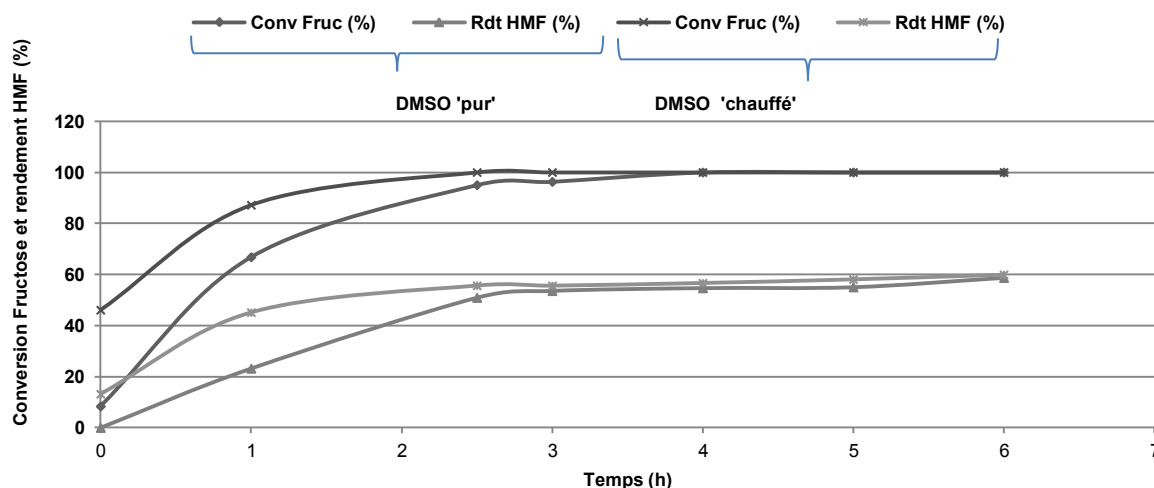


Figure II.3. Cinétique de réaction du D-fructose (10 wt%) dans du DMSO 'pur' et dans du DMSO 'chauffé' à 110 °C

En fin de réaction, la valeur du pH, dans les deux DMSO, est proche de 3. Cette valeur, inférieure à celle mesurée à l'instant initial dans le DMSO 'chauffé', indique que des espèces acides se forment également pendant la déshydratation. Or, lorsque des sucres sont chauffés à une température élevée (supérieure à 100 °C), ils peuvent subir une dégradation thermique bien connue dans l'industrie alimentaire. Deux réactions peuvent se produire, soit la réaction de Maillard, en présence d'acides aminés, soit la réaction de caramélisation, quand le sucre est chauffé à une température élevée.⁵³ La caramélisation est influencée par le pH et par la concentration en sucre.⁵⁴ A pH neutre, une phase de latence est observée, lors de la dégradation thermique des sucres. L'équipe de Silva a suggéré que la phase de latence et le comportement sinusoïdal de la cinétique de la réaction de dégradation thermique soient expliqués par une autocatalyse.⁵⁵ Cette autocatalyse serait initiée par les acides faibles formés, lors de la dégradation thermique. Avec une solution initialement acide, la dégradation thermique des sucres est plus rapide.⁵⁶ Il a également été observé que le phénomène de caramélisation était limité à plus faible température et sous pression réduite,⁵⁷ ce qui est accord avec nos résultats. Les acides mis en évidence, lors de la dégradation thermique du D-fructose, sont principalement les acides acétique, formique et lévulinique.⁴¹ Un dosage par chromatographie en phase gazeuse (CPG) des différents milieux, nous a permis de mettre en évidence la présence, en faible quantité, d'acides formique et lévulinique, au cours de la déshydratation (cf. Tableau II.10).

Afin de prouver que ces acides proviennent bien d'une dégradation du D-fructose et/ou du HMF lors de la réaction de déshydratation, nous avons réalisé différentes expériences :

-Réaction avec des traces de D-fructose dans du DMSO à 150 °C pendant 5 h puis ajout de 10 wt% de D-fructose dans le milieu et réaction de déshydratation à 110 °C.

-Réaction avec des traces de HMF dans du DMSO à 150 °C pendant 5 h puis ajout de 10 wt% de D-fructose dans le milieu et réaction de déshydratation à 110 °C.

Les cinétiques sont représentées sur la Figure II.4 et comparées aux cinétiques précédentes, réalisées dans le DMSO 'pur' et dans le DMSO 'chauffé'. Les vitesses initiales et la valeur du pH des différents milieux sont rapportés dans le Tableau II.11. Il apparaît que la production d'acides lors du chauffage du DMSO, en absence ou en présence de traces de D-fructose ou de HMF, améliore la vitesse initiale de la réaction de déshydratation (cf. Tableau II.11), mais les rendements en HMF ne sont améliorés que lorsque ces acides proviennent des milieux contenant initialement des traces de D-fructose ou de HMF (cf. Figure II.4). Nous avons alors envisagé une dernière réaction où l'on introduit initialement un acide tel que l'acide formique ou l'acide lévulinique dans le DMSO afin d'amener le pH à une valeur proche de 4 puis nous réalisons la déshydratation du D-fructose. Cependant, le rendement en HMF maximal est alors inférieur à celui obtenu dans les milieux contenant initialement des traces de D-fructose ou de HMF. La présence d'un seul acide abaissant le pH de la solution de DMSO ne serait donc pas suffisant pour améliorer le rendement en HMF dans le DMSO. Différents composés susceptibles de se produire lors de la dégradation thermique du D-fructose⁴¹ et du HMF seraient plutôt à l'origine de cette catalyse.

Tableau II.10. Dosages des acides organiques présents dans différents milieux de DMSO.

Entrée	Milieu	Acides dosés (%)		
		Formique	Acétique	Lévulinique
1	DMSO après réaction de déshydratation	0,09	0	0,03
2	DMSO chauffé puis réaction de déshydratation	0,15	0	0,02

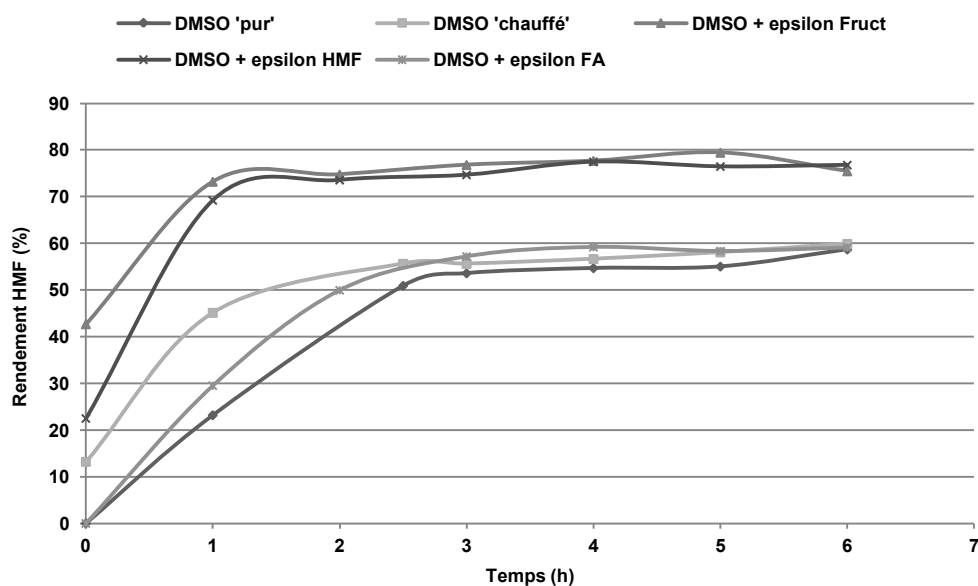


Figure II.4. Cinétiques des réactions de déshydratation du D-fructose dans différents milieux à base de DMSO.

Tableau II.11. Valeurs du pH des milieux à t=0 et vitesses initiales des différentes réactions de déshydratation du D-fructose dans ces milieux.^a

Entrée	Milieu	pH (t=0)	Vitesse initiale (mg/g/h)
1	DMSO 'pur'	7,4	23,2
2	DMSO 'chauffé'	4	31,9
3	DMSO + epsilon de D-fructose	3,4	30,5
4	DMSO + epsilon de HMF	3,9	46,7

^a Conditions de réaction : D-fructose (10 wt%) dans le milieu, 110 °C.

Récemment, l'équipe de Hanefel⁵⁸ a mis en évidence l'autocatalyse de la déshydratation du D-fructose, en milieu aqueux, par des acides organiques (acides lévulinique et formique) issus de la dégradation du HMF par hydratation. La dégradation thermique du D-fructose n'est pas évoquée. Ils ont montré que la bonne sélectivité en HMF est due à la formation lente de petites quantités d'acide formique. L'ajout d'acides, en début de réaction, engendre une dégradation du HMF formé. De plus, étant donné que la formation d'acide formique dépend principalement du temps de réaction et de la température, ces deux paramètres restent les deux points majeurs pour une bonne conversion du D-fructose en HMF. Ainsi la température demeure bien un facteur important dans la formation sélective de HMF, à partir de D-fructose, quelques soient les conditions atmosphériques.

La formation d'acides in-situ, issus de la dégradation thermique des sucres dans le milieu réactionnel, semble ainsi promouvoir et accélérer la réaction de déshydratation dans le DMSO, sans présence initiale de catalyseur. De plus, la stabilisation des différents composés par le DMSO, semble jouer un rôle positif sur la sélectivité de la réaction, en diminuant les réactions parasites.

II.2.1.3. Extraction du HMF produit par déshydratation du D-fructose dans le DMSO

Après la synthèse du HMF, son extraction du milieu reste un des autres grands défis. En effet, c'est cette dernière étape qui est souvent problématique et qui est le frein majeur à la production de HMF, à l'échelle industrielle. A cause de sa faible stabilité et sa faible concentration dans les milieux réactionnels, l'extraction du HMF demeure difficile. En milieu organique, les meilleurs résultats ont été obtenus par Dumesic et son équipe⁵⁹ qui ont procédé par des extractions liquide-liquide avec un mélange méthylisobutylcétone (MIBK)/co-solvant.

Pour notre étude, nous avons tout d'abord réalisé la réaction de déshydratation du D-fructose dans le DMSO, à plus grande échelle. Dans un réacteur de 5 L, un rendement en HMF de 70 %, après 5 h de réaction à 150 °C, a été atteint. Il est important de noter que le milieu issu de cette réaction est de couleur noire, cette couleur proviendrait de composés polymériques formés durant la réaction. Nous avons ensuite adapté le procédé de Dumesic à nos milieux (cf. Figure II.5).

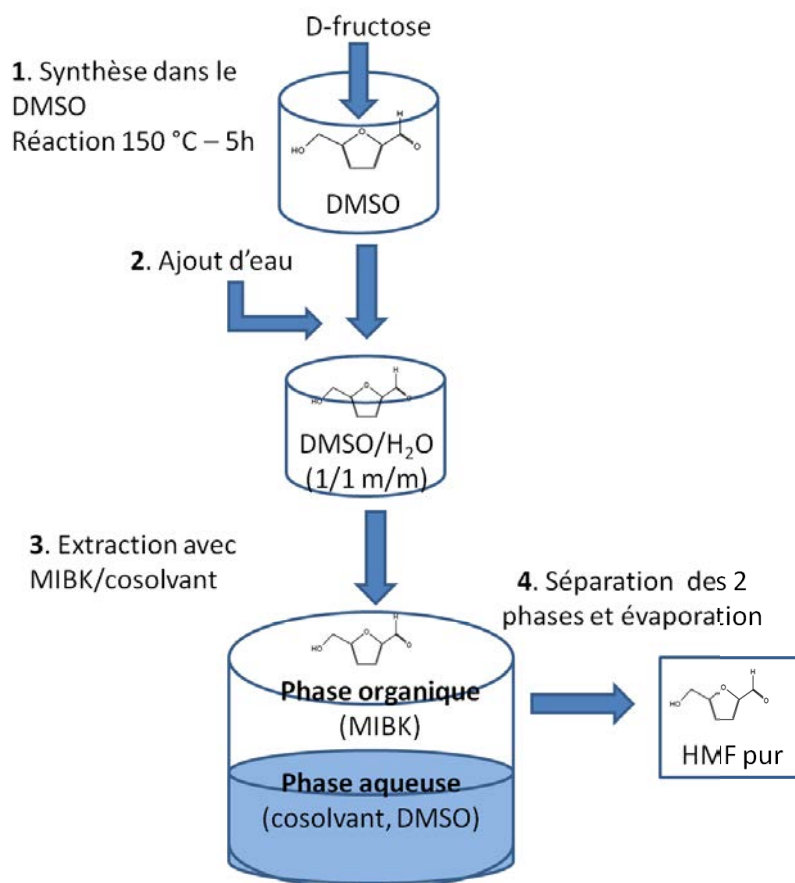


Figure II. 5. Application théorique du procédé d'extraction de Dumesic sur la synthèse du HMF dans le DMSO à partir de D-fructose.

L'extraction a été réalisée à l'aide de différents mélanges de solvants MIBK/cosolvant (cf. Tableau II.12). Les mélanges MIBK/2-butanol et MIBK/acétone ont fourni les meilleurs rendements d'extraction de 86 à 89 % (cf. Tableau II.12, entrées 6 et 12). Cependant, après évaporation du MIBK, le HMF ne cristallise pas mais reste en solution dans le DMSO. En effet, même si les rendements d'extraction obtenus précédemment sont intéressants, il reste encore du DMSO dans le milieu d'extraction. Les analyses des différents milieux, issus de l'extraction, par les deux couples de solvants décrits ci-dessus, sont présentées dans le Tableau II.13. La proportion de HMF, dans les deux phases organiques est sensiblement la même avec les deux couples de solvants d'extraction. Cependant, il est intéressant de remarquer que la quantité de DMSO, restante dans la phase organique, est plus faible lorsque l'extraction est réalisée avec le mélange MIBK/2-butanol.

Tableau II.12. Extractions liquide-liquide du HMF à partir des bruts réactionnels.^a

Entrée	Solvants	Rendement d'extraction (%)
1	MIBK/éthanol	70
2	MIBK/1-butanol	73
3	MIBK/THF	-
4	MIBK/propan-2-ol	79
5	MIBK/2,3-butanediol	49
6 ^b	MIBK/acétone	89
7	MIBK/1-butanol	-
8	MIBK/1-hexanol	-
9	MIBK/2-butanone	65
10	MIBK/3-méthyl-1-butanol	75
11	MIBK/diéthylène glycol	35
12	MIBK/2-butanol	86

^a Conditions des extractions : Ajout d'eau (rapport milieu brut/eau 1/1 (w/w)), ajout du mélange de solvants (rapport MIBK/co-solvant 7/3 (w/w) et rapport milieu/solvants 1/2 (w/w)).

^b Rapport MIBK/acétone 1/5 (w/w)

Tableau II. 13. Dosages du HMF et du DMSO présents dans les bruts réactionnels après extraction liquide-liquide.^a

Entrée	Solvants d'extraction	% HMF		% DMSO	
		Phase organique	Phase aqueuse	Phase organique	Phase aqueuse
1	MIBK/acétone	88	10	44	55
2	MIBK/2-butanol	86	12	29	64

^a Conditions d'extraction : Ajout d'eau (rapport milieu brut/eau 1/1 (w/w)), ajout du mélange de solvants (rapport MIBK/acétone 1/5 (w/w) et MIBK/2-butanol 7/3 (w/w) et rapport milieu/solvants 1/2 (w/w)).

Etant donné qu'il reste toujours du DMSO dans la phase organique, nous avons envisagé ensuite d'évaporer le DMSO, avant d'extraire le HMF. La distillation du DMSO, après synthèse en batch, dans le réacteur de synthèse, n'a pas permis une bonne récupération du DMSO. Bien que le DMSO soit recyclé à hauteur de 90 %, il n'est pur qu'à 85 %. En effet, de l'eau, des produits de dégradation et une quantité non négligeable de HMF sont présentes dans le DMSO distillé. Il ne reste plus que 63 % du HMF initialement présent dans le milieu après évaporation du DMSO. Bien que son point d'ébullition soit élevée (189 °C), le DMSO se décompose, lorsqu'il est chauffé à une température supérieure à 150 °C. Cela nous oblige donc de distiller sous basse pression. La société W.R.R Environmental Services, Eau Claire, WI, est spécialisée dans le recyclage du DMSO. La méthode utilisée, dans cette société, pour recycler le DMSO, est une distillation sous une pression de 250 à 1300 Pa (2 à 10 mmHg), en utilisant un évaporateur à couche mince (cf. Figure II.6).

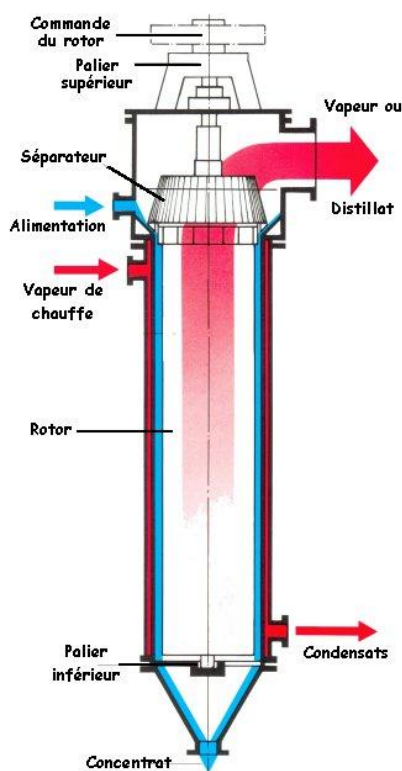


Figure II. 6. Représentation schématique d'un évaporateur couche mince

Ce type d'évaporateur, équipé d'une double enveloppe est spécialement indiqué pour des produits à haute viscosité ; il permet un écoulement turbulent très important pour le chauffage et pour le transfert de masse. Le temps de séjour étant réduit, grâce à

un volume de travail réduit et exempt de zone morte, la séparation du DMSO du milieu réactionnel semble réalisable. 94 % du DMSO initialement introduit ont été recyclés. Ce DMSO est pur à 96 % avec 3 % d'eau et 1 % d'autres composés, parmi lesquels les acides organiques cités précédemment. Une fois le DMSO évaporé, 81 % du HMF initialement présent dans le milieu réactionnel sont récupérés dans le concentrat. Ce pourcentage est bien supérieur à celui obtenu, lors de l'évaporation directement dans le batch de synthèse. L'ajout d'eau au HMF (rapport 1 pour 1, en poids) permet de solubiliser le HMF et de précipiter certains co-produits hydrophobes tels que les humines et de les éliminer par filtration. La quantité de HMF perdue dans ces résidus est très infime, car nous conservons 80 % du HMF initialement présent, après filtration dans le premier cycle (cf. Tableau II.14, entrée 1).

Le DMSO évaporé est réutilisé dans une nouvelle réaction. Comme il contient du HMF résiduel (0,5 % en masse du DMSO), il contribue à l'augmentation du rendement global (cf. Tableau II.15). De plus, le rendement net, c'est-à-dire ne prenant pas en compte le HMF résiduel déjà présent dans le milieu, augmente également au cours des cycles de recyclage. Ceci peut être expliqué par la production d'acides lors de la réaction qui doivent favoriser la déshydratation. Des indices d'acides réalisés sur les différents DMSO, récupérés après évaporation, ont permis de quantifier 0,1 à 0,2 % d'acides. Le rendement en HMF chute lors du 4^{ème} recyclage. Cela pourrait être dû à une plus grande quantité d'eau dans le milieu. Bien que le rendement en HMF augmente au cours des recyclages précédents, la quantité d'humines formées croît également ce qui contribue à diminuer la quantité de HMF récupéré après filtration à cause des interactions existantes entre ces deux composés.

Au cours des 3 premiers cycles de recyclage, les pourcentages d'extraction du HMF sont quasiment stables, de l'ordre des 80 % et le DMSO recyclé contient de plus en plus d'eau mais sa pureté reste élevée (cf. Tableau II.14). Le HMF est obtenu par ce procédé, sous la forme d'une solution aqueuse.

Tableau II.14. Bilan des évaporations sur évaporateur couche mince.^a

Entrée	Cycle	Fraction HMF		Fraction Solvant	
		% HMF (b(b1))	% DMSO (b(b1))	% DMSO (c(c1))	% eau
1	1	81 (80)	1 (1)	96 (94)	3
2	2	82 (77)	1 (1)	91 (89)	6
3	3	82 (79)	1 (1)	87 (89)	7

^a Conditions de l'évaporation : (b) Analyse avant filtration ; (b1) Analyse après filtration ; (c) Pureté du DMSO ; (c1) Rendement de récupération du DMSO

Tableau II.15. Recyclage du DMSO lors de la réaction de déshydratation du D-fructose dans le DMSO dans un réacteur de 5 L.^a

Entrée	Cycle	Rendement HMF (%)	
		global ^b	net ^c
1	1	70	-
2	2	82	77
3 ^d	3	82	79
4 ^d	4	68	60

^a Conditions de réaction : Fructose (10 wt%), DMSO, 150 °C, 5 h et évaporation du DMSO sur évaporateur couche mince. ^b Rendement global : rendement de la synthèse + HMF résiduel déjà présent dans le DMSO. ^c Rendement net : rendement de synthèse. ^d Système de récupération de l'eau

Après évaporation du DMSO et filtration, la solution aqueuse de HMF a une teinte orange. Le mélange MIBK/2-butanol, ayant donné les meilleurs résultats précédemment, a été utilisé pour extraire le HMF de la solution aqueuse. Deux extractions suffisent pour récupérer le HMF et pour le cristalliser, après évaporation des solvants organiques. Les solvants d'extraction sont recyclés et réutilisés pour les extractions ultérieures. Le bilan des extractions est présenté dans le Tableau II.16. Les résultats sont calculés par rapport aux quantités de HMF et de DMSO présents dans le filtrat. Le premier rendement d'extraction est moyen (58 %) car le rapport solvant

d'extraction/filtrat 2/3 (w/w) est trop faible. Ce dernier est donc augmenté à une valeur de 2/1 (w/w) (solvant/filtrat) et les rendements d'extraction augmentent de manière significative (>90 %). D'après les analyses de chromatographie liquide à haute performance (HPLC), le 2-butanol passe en phase aqueuse, ce qui facilite la migration du HMF en phase organique.

Tableau II.16. Bilan des extractions du HMF avec le mélange MIBK/2-butanol 7/3 (w/w).^a

Entrée	% HMF	% DMSO
1 ^b	58	7
2	96	5
3	97	3
4	99	1

^a Conditions d'extraction : rapport eau/échantillon 1/1 (w/w), rapport solvant d'extraction/filtrat 2/1 (w/w) ; ^b Rapport solvant d'extraction/filtrat 2/3 (w/w).

Deux extractions sont réalisées pour chaque échantillon (cf. Figure II.7). Après un séjour à 4 °C de la phase organique évaporée, issue de l'extraction 1, des cristaux orange à noir se forment. La pureté en HMF des cristaux varie de 84 à 88 %. Après le même traitement de la phase organique issue de l'extraction 2, le HMF est concentré sous forme d'un sirop à 62 % massique. Les parts restantes sont essentiellement constituées de DMSO. En effet, ce dernier est difficile à éliminer par évaporation classique à l'évaporateur rotatif, à cause de sa température d'ébullition élevée.

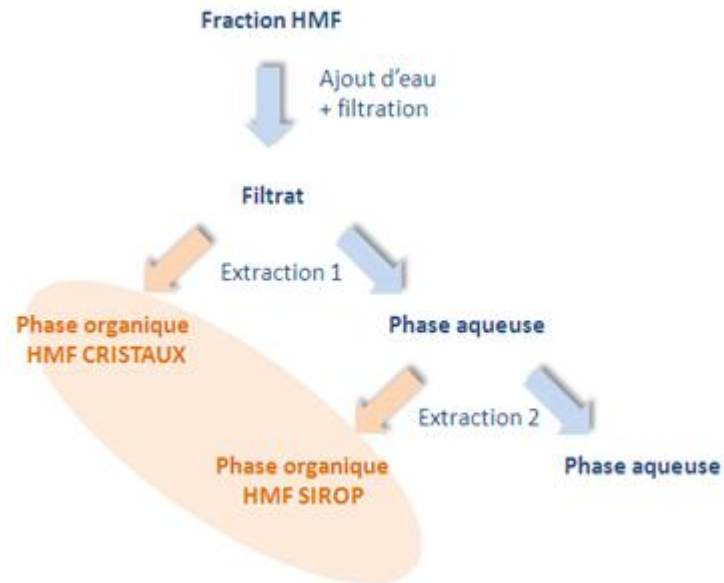


Figure II. 7. Procédé d'extraction du HMF issu de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO

In fine, les rendements d'extraction du HMF cristallisé par rapport au milieu brut avoisinent les 70 %, soit un rendement d'environ 50 % par rapport au D-fructose. En prenant en compte le sirop de HMF à 62 % massique qui ne cristallise pas, le rendement d'extraction atteint 77 %, soit 55 % de HMF isolé par rapport au D-fructose initial (cf. Figure II.8).

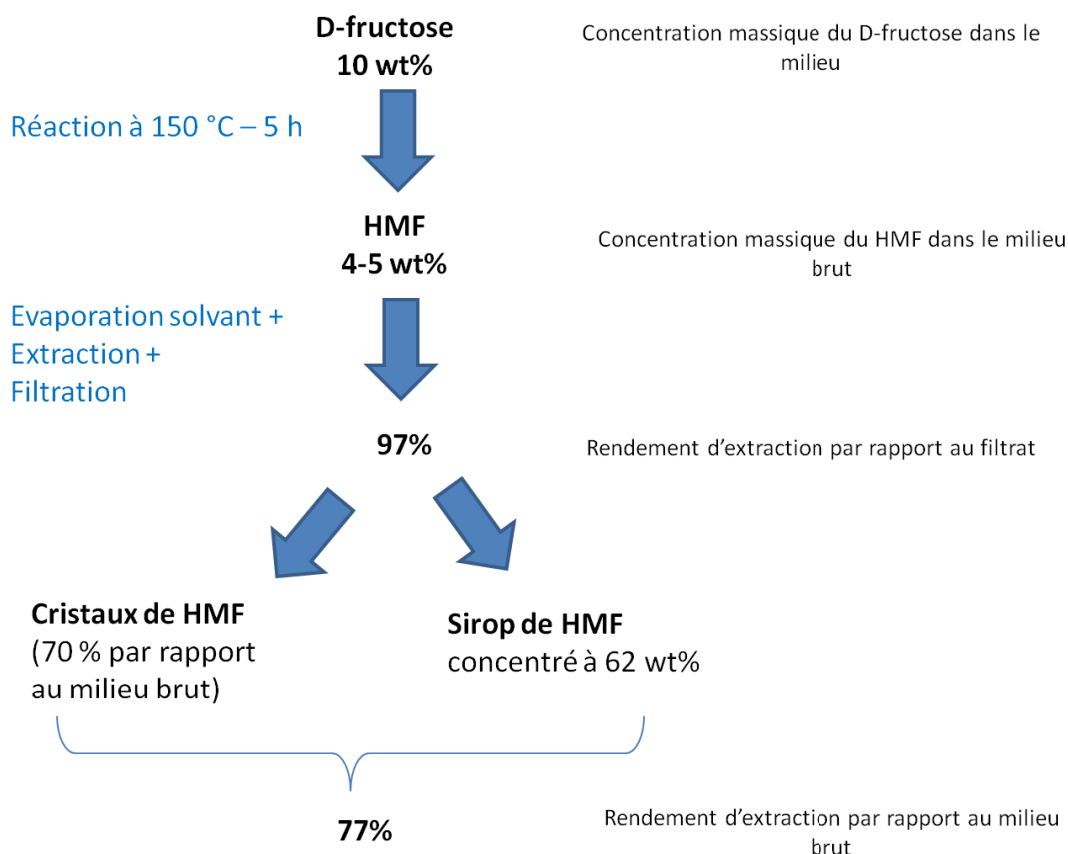


Figure II.8. Bilan des extractions du milieu brut issu de la déshydratation du D-fructose dans le DMSO

II.2.2. Réaction d'autres hexoses ou cétohexoses et polysaccharides dans le DMSO

Une démarche comparable à celle du D-fructose a été adaptée à l'inuline, polymère de D-fructose (cf. Schéma II.5). La non-solubilité de l'inuline est souvent un frein à son utilisation. Cependant, le DMSO fait partie des rares solvants dans lesquels elle est soluble avec la pyridine, le DMF, le DMA et le NMP.⁶⁰ Différentes quantités d'eau ont été ajoutées au milieu, permettant ainsi d'aider à la dépolymérisation de l'inuline. Pour toutes les expériences, la conversion en inuline était proche de 100 % (cf. Figure II.9). Un rendement maximum de 47 % a été obtenu avec 4 wt% d'eau dans le milieu, après 8 min de réaction sous irradiation micro-ondes à 700 W. L'ajout d'une quantité plus importante d'eau diminue les rendements en HMF. Ces observations sont en accord avec la littérature citée au début du chapitre où le HMF s'hydrate en acide lévulinique et en acide formique.⁶ Étonnamment, dans du DMSO pur, on observe une

formation plus importante d'acide lévulinique (LA) que dans le milieu avec 4 wt% d'eau. L'ajout d'eau, en faible quantité, permet ainsi d'améliorer l'hydrolyse, ce qui entraîne une meilleure conversion en HMF, sans ajout de catalyseur. La plupart des procédés de la littérature utilise une catalyse. Le seul procédé, non catalysé, serait celui de Dumesic⁵⁹ qui réalise la réaction dans un mélange DMSO/Eau (7 : 3 w/w) avec un rendement de 70 %, après 2 h 30 à 140 °C.

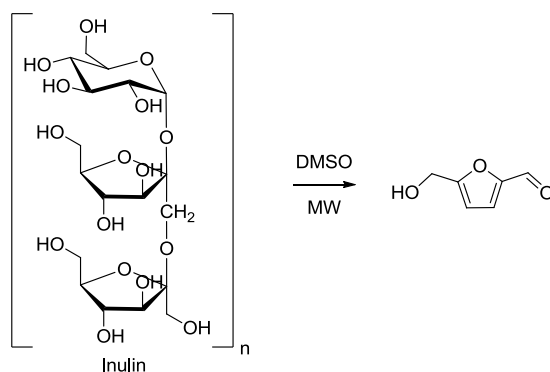


Schéma II.5. Déshydratation de l'inuline en HMF.

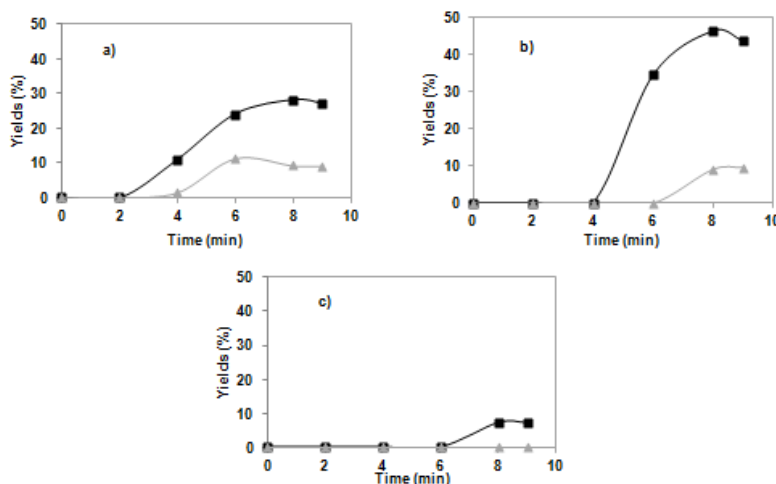


Figure II.9. Étude des effets de l'eau sur les rendements en HMF (■) et en LA (▲) au cours de la réaction de l'inuline sous irradiation micro-ondes. Conditions de réaction : Inuline (0.5 g, 10 wt%), MO : 700W, a) H₂O (0 wt%), b) H₂O (4 wt%), c) H₂O (10 wt%). Avec 10 wt% d'eau, seules des traces de LA sont détectées.

La présence dans la nature du D-fructose et de l'inuline est limitée, aussi la recherche d'autres sucres plus abondants dans la nature et donc moins chers a été étudiée. La réaction du D-glucose, dans les mêmes conditions que celles établies, à partir du D-fructose, sous irradiation micro-ondes n'a pas permis d'obtenir de bons

résultats (cf. Tableau II.17, entrée 1 à 4). D'après la littérature, la conversion du D-glucose en HMF requiert l'isomérisation en D-fructose suivie de la déshydratation.⁶¹ Ni le DMSO, ni les irradiations micro-ondes n'ont eu d'effet bénéfique pour la première étape de la réaction ; l'ajout d'un catalyseur semble primordial pour réaliser l'isomérisation.⁶² Deux autres sucres, le D-mannose et le L-sorbose ont été testés. Le D-mannose, étant un aldohexose comme le D-glucose, est susceptible de se transformer en un cétohexose pour donner ensuite le HMF alors que le L-sorbose, étant un cétohexose, devrait donner directement le HMF par déshydratation. Les expériences réalisées confirment ces possibilités, car seul le L-sorbose permet d'obtenir des rendements satisfaisants en HMF (cf. Tableau II.17, entrées 5 à 8).

Tableau II. 17. Réaction de différents hexoses et cétohexoses dans le DMSO.^a

Entrée	Substrat	TH ou MO	Temps (min)	Conv. (%)	Select. HMF (%)	Selec. LA (%)
1	D-Glucose	TH	180	98	2	1
2	D-Glucose	TH	300	100	2	1,5
3	D-Glucose	MO	8	96	2	1
4	D-Glucose	MO	10	99	3	1
5	D-Mannose	TH	180	93	9	3
6	D-Mannose	MO	7	89	7	3
7	L-Sorbose	TH	120	100	76	2
8	L-Sorbose	MO	7	100	52	2

^a Substrat (2g, 15 wt%), TH (chauffage conventionnel, 150 °C), MO (irradiations micro-onde, 500 W).

II.2.3. Réaction des pentoses dans le DMSO

Les conditions établies, pour la production de HMF, ont ensuite été appliquées à la déshydratation de divers aldopentoses ou pentosanes tels que le D-xylose, le D-ribose, le L-arabinose et le xylane. Le produit obtenu sera le furfural qui est également une molécule plateforme de la chimie de spécialité et des biopolymères. Les solvants utilisés pour le D-fructose ont été testés avec le D-xylose ; les meilleurs résultats ont également été obtenus dans le DMSO. Les réactions ont par la suite été réalisées avec différents substrats à la fois sous chauffage conventionnel ou sous irradiation micro-ondes (cf. Tableau II.18).

Tableau II.18. Déshydratation de pentoses en furfural dans le DMSO.^a

Entrée	Substrat	TH ou MO	Temps (min)	Conv. (%)	Rendement Furfural (%)	Sélectivité Furfural (%)
1	D-Ribose	TH	180	88	9	10
2	D-Ribose	MO	7	79	4	5
3	D-Xylose	TH	180	92	25	27
4	D-Xylose	MO	7	75	16	21
5	L-Arabinose	TH	180	90	5	6
6	L-Arabinose	MO	7	85	6	7
7	Xylane	TH	180	nd ^b	0	0
8	Xylane	MO	7	nd ^b	0	0

^a Conditions de réaction : Substrat (2 g, 15 wt%), TH=150 °C, MO=700 W. ^b nd : non déterminé car le xylane était partiellement soluble dans le milieu réactionnel.

Le meilleur rendement a été de 25 % à partir du D-xylose, sous chauffage conventionnel (cf. Tableau II.18, entrée 3). Même s'il est modeste, c'est la première fois qu'un tel rendement en furfural est obtenu, à partir du D-xylose, dans un solvant non

aqueux, en l'absence de catalyseur et à pression atmosphérique.⁵⁹ Les rendements, à partir du D-ribose et du L-arabinose, sont plus faibles. Comparé à la production du HMF, la synthèse du furfural est moins efficace. Cela peut être expliqué par une plus faible stabilité du furfural. En effet, sous les mêmes conditions, *i.e.* après 6 h à 150°C dans le DMSO, 31 % de furfural se sont dégradés, alors qu'il n'y a que 3 % de dégradation pour le HMF. Cette observation nous a conduit à effectuer la réaction à une température inférieure mais le rendement n'a pas été amélioré (cf. Tableau II.19). La déshydratation du xylane a finalement été testée, avec ou sans addition d'eau, mais les rendements sont très faibles (cf. Tableau II.20).

Tableau II.19. Déshydratation du D-xylose dans le DMSO à des températures plus faibles (130 et 110°C).^a

Entrée	Température (°C)	Temps (h)	Conversion Substrat (%)	Rendement Furfural (%)
1	130	6	81	9
2	110	6	75	0

^a Conditions de réaction : D-Xylose (2 g, 15 wt%), DMSO

Tableau II.20. Déshydratation du xylane dans le DMSO en absence ou en présence d'eau.^a

Entrée	Ajout d'eau	Température (°C)	Temps (h)	Conversions des sucres présents dans le substrat (%)	Rendement Furfural (%)
1	Non	150	2	100	0,3
2	Oui (4 wt%)	150	2	100	0,4
3	Oui (10 wt%)	150	2	100	0,5

^a Conditions de réaction : Xylane (2 g, 10 wt%), DMSO, H₂O (0, 4, 10 ou 15 wt%)

Conclusion

En l'absence de catalyseur, la déshydratation du D-fructose, en HMF, dans le DMSO, est efficace et tout particulièrement, lorsqu'elle est conduite sous irradiation micro-ondes. Cette efficacité semble due à la génération in-situ d'espèces acides par caramélisation des sucres sous de fortes températures. Une protection des différentes molécules (D-fructose et HMF), contre les réactions parasites (polymérisation, hydratation,...), par le biais de liaisons hydrogène entre le substrat et le DMSO, semble avoir un effet positif sur le processus. Avec l'inuline comme substrat, l'eau améliore l'efficacité de la production du HMF. Du fait de la plus faible stabilité du furfural comparée au HMF dans le DMSO, l'application de la méthode à la déshydratation de pentoses n'est pas appropriée. La mise au point d'un procédé simple, pour la production de HMF à grande échelle, a bien été réalisée et a permis d'isoler, via une extraction liquide-liquide, le produit cristallisé et d'une pureté suffisante pour une utilisation industrielle, après une extraction liquide-liquide. Cette étude montre que les résultats dépendent de la structure des sucres et de leur environnement. Ainsi, un procédé efficace est lié à un choix judicieux du solvant.

Partie expérimentale

Matériels

Le D-fructose, le D-glucose, l'inuline, le L-arabinose, l'acide lévulinique, le 5-hydroxyméthylfurfural, le xylane, le diméthylacétamide, la diméthylsulfone, le diphénylsulfoxyde, le tétrahydrofurane, le diéthylène glycol et le 1-hexanol proviennent de Sigma Aldrich. Le D-ribose, le D-mannose, le L-sorbose, le D-xylose, le diméthylsulfoxyde, la N-méthyl-2-pyrrolidone, le glycérol, le propylène glycol, l'éthylène glycol, le tétraglyme, le 1-butanol, le 2,3-butanediol, le 2-butanone, le 3-méthyl-1-butanol, le 2-butanol ont été fournis par Acros Organics. Le propan-2-ol et la méthylisobutyl cétone proviennent de Fischer Chemical. L'acétone a été fournie par VWR. Tous les solvants ont été utilisés sans purification. Le DMSO utilisé contient 0,1 % d'eau (analyse Karl Fisher). Les réactions sous irradiations micro-ondes ont été conduites dans un micro-onde multimodal de la marque Brandt (model n° SE2612B) possédant une cavité entièrement en inox.

Protocole opératoire type pour la réaction avec les sucres sous irradiation micro-ondes

Le sucre (2 g) est introduit dans un récipient en verre de 100 mL de la marque Duran®, verre borosilicaté spécial de la première classe hydrolytique (diamètre extérieur : 56 mm et hauteur : 100 mm). Le solvant est ensuite ajouté, afin d'atteindre la concentration désiré en substrat (10, 15 ou 18 wt%). Les temps de réaction correspondent aux temps réels d'irradiation et ne prennent pas en compte les temps où le flacon est placé à l'extérieur du micro-onde, afin de contrôler la température et de surveiller les conversions et les rendements. A la fin de la réaction, le milieu est laissé à température ambiante, afin de refroidir, avant de l'analyser en HPLC.

Protocole opératoire type pour la réaction avec les sucres sous chauffage conventionnel

Un ballon en verre, équipé d'un barreau aimanté, est chargé avec le sucre et le solvant puis chauffé sous l'atmosphère voulue (air, azote ou argon) ou sous vide dans un bain d'huile. Le début de la réaction est considéré lorsque la température voulue est atteinte dans le milieu réactionnel. La réaction est ensuite surveillée et arrêtée de la même façon que sous irradiation micro-ondes.

Protocole opératoire type pour la réaction avec les sucres dans le DMSO sous chauffage conventionnel et sous atmosphère inerte

Un ballon en verre, équipé d'un barreau aimanté, est chargé avec le sucre et le DMSO. Le milieu est refroidi dans de la glace jusqu'à ce que le DMSO devienne solide. Le milieu est ensuite mis sous vide. La vanne d'arrivée du vide est fermée et le milieu est réchauffé dans un bain d'eau chaude, afin que le DMSO devienne à nouveau liquide. Cette opération est répétée 3 fois, afin d'enlever l'oxygène présent dans le milieu. Le milieu est enfin mis sous atmosphère inerte (argon) puis placé dans un bain d'huile à la température souhaitée pour réaliser la réaction.

Protocole opératoire type pour la distillation du DMSO sur évaporateur couche mince

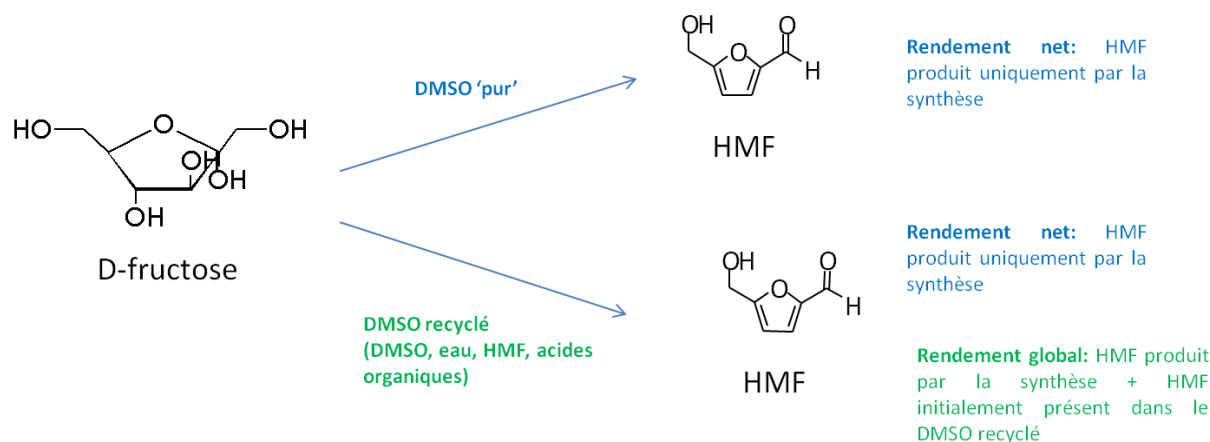
L'évaporateur utilisé est un évaporateur avec pôle raclante de marque SAMBAY DUS 6. L'évaporation du DMSO s'effectue en deux passes. Le milieu à évaporer est placé dans le réservoir de l'évaporateur, chauffé à 25-30 °C. Pour la première passe, le corps de l'évaporateur est chauffé à 115 °C, le débit est réglé sur la position élevée et la pression vers 1 mbar. Le DMSO est récupéré dans un ballon, tandis que le milieu contenant le HMF est envoyé dans un ballon de récupération. Ce milieu est à nouveau introduit dans le réservoir de l'évaporateur, toujours chauffé vers 25-30 °C. Puis la deuxième passe est effectuée avec une température de 90 °C pour le corps de l'évaporateur, sous 1 mbar et avec un débit réglé sur une position plus lente. Les deux fractions de DMSO distillé, ainsi récupérées, sont analysées en HPLC, afin de doser la quantité de DMSO et par chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour doser les

acides organiques. Enfin la teneur en eau du milieu est titrée, grâce à la méthode de Karl Fischer.

Protocole opératoire type pour l'extraction liquide-liquide du HMF

De l'eau est ajoutée au filtrat obtenu, suite à l'évaporation du DMSO, sur évaporateur couche mince. Le rapport milieu/eau est de 1/2. Une filtration sur 20 μm peut être réalisée, si des résidus hydrophobes se forment suite à cet ajout. La solution à extraire contenant l'eau et le solvant d'extraction, composé d'un mélange de deux solvants, sont introduits dans une ampoule à décanter. L'ampoule est fermée et agitée, afin d'extraire le produit de façon optimale. Les deux phases (aqueuse et organique) sont ensuite récupérées séparément. La phase organique est concentrée et les solvants d'extraction sont récupérés et recyclés pour être utilisés dans la deuxième extraction. Après concentration de la phase organique, des cristaux orangés de HMF apparaissent. Ces cristaux sont analysés en HPLC et RMN ^1H pour déterminer leur pureté.

Notions de rendement net et de rendement global :



Analyse du produit obtenu après extraction :

5-Hydroxyméthylfurfural (HMF, C₆H₆O₃): RMN ¹H, 250 MHz, solvant : DMSO-*d*₆ ; 9,46 ppm (1H, s, -C¹H^O) ; 7,35 ppm (1H, d, -C³H) ; 6,51 ppm (1H, d, -C⁴H) ; 5,56 ppm (1H, s, -OH), 4,48 ppm (2H, s, -C⁶H₂).

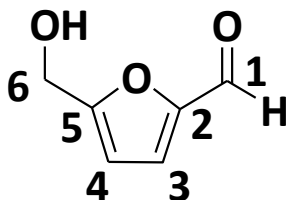
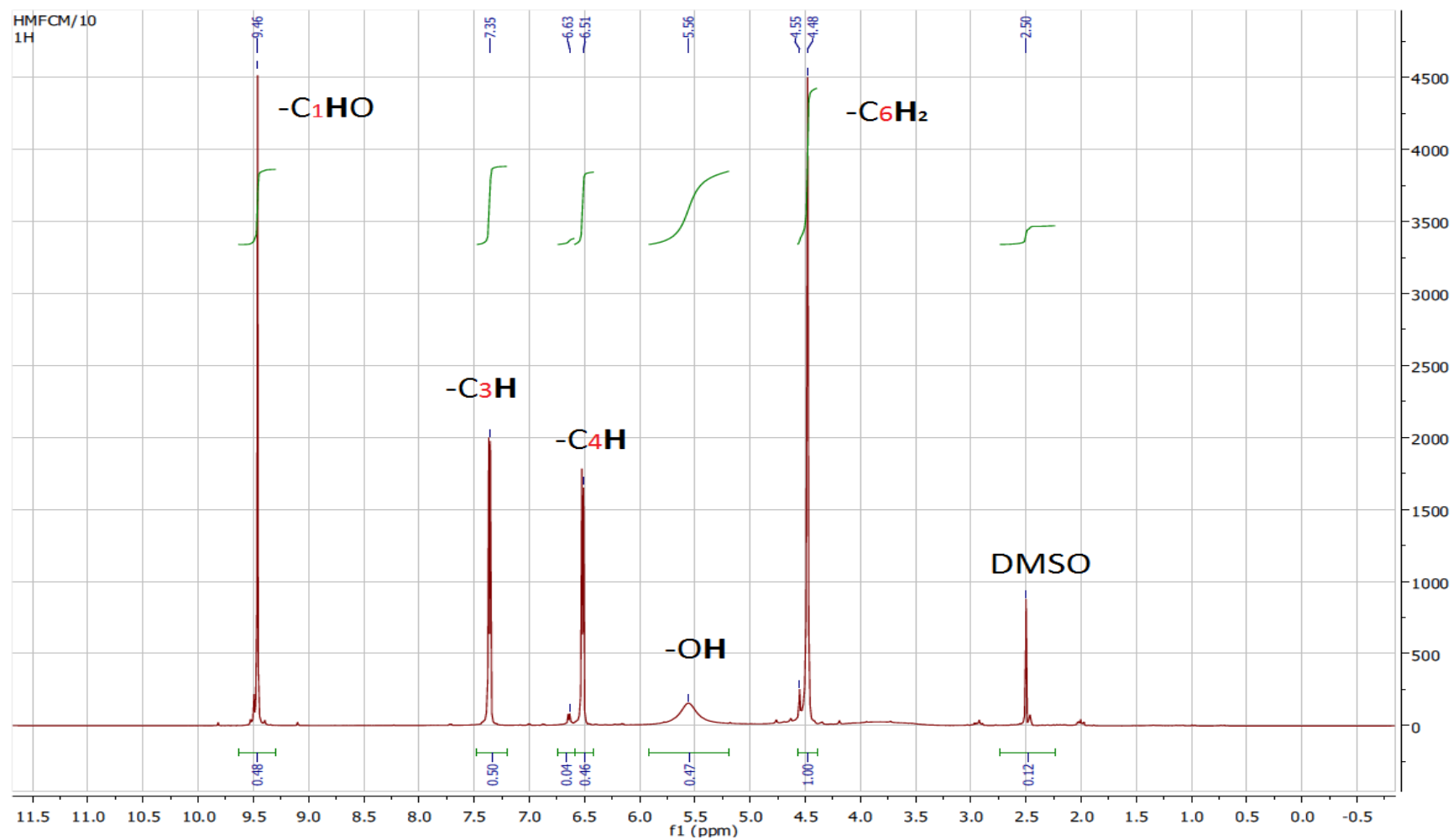


Figure II.10: Spectre RMN ^1H des cristaux de HMF

Méthodes d'analyse

Dosage des sucres et du HMF

La pureté du HMF a été déterminée à la fois par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) et par résonance magnétique nucléaire (RMN).

Les spectres de RMN du proton ^1H sont enregistrés sur un appareil Bruker AC 250 MHz à température ambiante dans le DMSO- d_6 , comme solvant. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm, les couplages en hertz et la multiplicité des signaux est symbolisée comme suit : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

La conversion des différents sucres et les rendements en HMF et en furfural ont été déterminés par HPLC et quantifiés grâce aux courbes de calibration établies avec les étalons commerciaux de D-fructose, D-glucose, D-xylose, D-ribose, L-arabinose, L-sorbose, inuline, acide lévulinique, HMF et furfural. Les sucres ont été analysés avec une HPLC Dionex, composée d'un détecteur RI, une pompe P580, un injecteur automatique ASI100 et un four STH585. Le HMF, le furfural et l'acide lévulinique ont été analysés par chromatographie échangeuse d'ions, avec une colonne Bio-Rad Aminex HPX-87H (300*7.8 mm ; éluant : 5 mM de H_2SO_4 dans de l'eau, débit : 0.6 mL/min, température four : 45 °C).

Dosage de l'eau

Le dosage de la teneur en eau des milieux réactionnels est réalisé sur un appareil de type Karl-Fischer, Metrohm 785. Le réactif est l'Hydranal (Fluka, composite 5) et le solvant est le méthanol (qualité HPLC).

Détermination du pH

La mesure du pH est effectuée dans une solution eau/isopropanol 50/50 v/v à une concentration de 10 % massique, à l'aide d'un pH-mètre WTW526 (correction automatique de la valeur du pH en fonction de la température de la solution) ou pH-mètre WTW330 portatif. L'étalonnage est effectué régulièrement avec des solutions tampons pH = 4,0 et 7,0 (Hanna Instruments).

Dosage des acides organiques

Le dosage des acides organiques a été réalisé à la fois par chromatographie liquide ionique à haute performance (HPLIC) et chromatographie en phase gazeuse (CPG). La HPLIC, de marque Dionex ICS-5000, est composée d'une cellule de conductivité comme détecteur, une pompe DP, un injecteur AS 25 μ l et un four DC. Les acides ont été analysés par chromatographie échangeuse d'anions, avec une colonne Ion-Pac AS11-HC et une pré-colonne Ion-Pac AG11 (4*250 mm et 4*50 mm; éluant : gradient de KOH de 1 mmol à 60 mmol, débit : 1,5 ml/min, température four : 30 °C). Les acides organiques sont quantifiés grâce aux courbes de calibration établies avec des étalons commerciaux des différents acides. La méthode de dosage CPG a été réalisée sur Agilent Technologies 7890-GC. La colonne utilisée est CPSiL13CB (longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm, épaisseur 1,2 μ m) ; le débit d'hélium est de 3 ml/min, le mode utilisé est celui avec un split ratio de 20 ; la température d'injection est de 300 °C ; la température du four suit un gradient (50 °C pendant 5 min, 5 °C/min jusqu'à 100 °C sans plateau, 10 °C/min jusqu'à 205 °C sans plateau, 5 °C/min jusqu'à 230 °C sans plateau, 25 °C/min jusqu'à 300 °C pendant 6,7 min) ; la température du détecteur FID est de 300 °C. Les acides organiques sont quantifiés, grâce à un étalon interne, l'hexanol.

Références

- 1 R. M. Musau, R. M. Munavu, *Biomass*, 1987, **13**, 67-74
- 2 D. W. Brown, A. J. Floyd, R. G. Kinsman, Y. Roshan-Ali, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1982, **32**, 920-924
- 3 Jr. M. J. Antal, W. S. L. Mok, *Carbohydr. Res.*, 1990, **199**, 91-109
- 4 R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499–1597
- 5 X. Tong, Y. Ma, Y. Li, *Appl. Catal. A.*, 2010, **385**, 1-13
- 6 J. Horvat, B. Klaić, B. Metelko, V. Sunjic, *Tetrahedron Lett.*, 1985, **26**, 2111-2114
- 7 A. S. Amarasekara, L. D. William, C. C. Ebede, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 3021-3024
- 8 C. Moreau, A. Finiels, L. Vanoye, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, **253**, 165-167
- 9 H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597-1600
- 10 B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, *Carbohydr. Res.*, 1977, **54**, 177-183
- 11 X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Catal. Commun.*, 2008, **10**, 799-805
- 12 J. B. Binder, R. T. J. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1979-1985
- 13 R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 279-282; R.J. Giguere, T.L. Bray, S.M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.*, 1986, **27**, 4945-4948
- 14 A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH (ed.), Weinheim, 2002; P. Lidström, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 9225-9283; S. Caddick, *Tetrahedron*, 1995, **51**, 10403-10432; G. Majetich, R. Hicks, *Radiat. Phys. Chem.*, 1995, **45**, 567-579
- 15 C. O. Kappe, B. Pieber, D. Dallinger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 1088-1094
- 16 A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 164-178
- 17 D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Chem. Commun.*, 1992, 674-677
- 18 D. M. P. Mingos, A. G. Whittaker, *Microwave Dielectric Heating Effects in Chemical Synthesis, in Chemistry under Extreme or non Classical Conditions* in R. van Eldik, C. D. Hubbard (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1997, pp 479–545
- 19 M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chem.*, 2004, **6**, 128-141
- 20 Q. Bao, K. Qiao, D. Tomida, C. Yokoyama, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1383-1388
- 21 X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 2244-2249

- 22 S. De, S. Dutta, B. Saha, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2859-2868
- 23 C. Li, Ze. Zhang, Z. K. Zhao, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 5403-5405
- 24 C. O. Kappe, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 1127-1139
- 25 S. Banik, S. Bandyopadhyay, S. Ganguly, *Bioresour. Technol.*, 2003, **87**, 155-159
- 26 C. Li, Z. K. Zhao, H. Cai, A. Wang, T. Zhang, *Biomass Bioenerg.*, 2011, **35**, 2013-2017
- 27 X. H. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, **47**, 9234-9239
- 28 R. J. Abraham, E. Bretschneider, *Medium Effects on Rotational and Conformational Equilibria*, in W. J. Orville-Thomas (ed.): *Internal Rotation in Molecules*, Wiley-interscience, New-York, 1974, 481
- 29 W. J. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 5304-5014
- 30 M. D. Joesten, L. J. Schaad, *Hydrogen Bonding* in Dekker, New-York, 1974
- 31 A. L. Parker, *Quart. Rev.*, 1962, **16**, 163-187
- 32 V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, J. R. Livingston, J. A. Valicenti, *J. Org. Chem.*, 1962, **27**, 2377-2383; V. J. Traynelis, W. L. Hergenrother, H. T. Hanson, J. A. Valicenti, *J. Org. Chem.*, 1964, **29**, 123-129
- 33 T. M. Santosusso, D. Swern, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 2762-2768
- 34 F. W. Lichtenthaler, S. Roenninger, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1990, **8**, 1489-1497
- 35 D. J. Nicole, B. Gillet, E. N. Eppiger, J. J. Delpuech, *Tetrahedron Lett.*, 1982, **23**, 1669-1672
- 36 P. Dais, A. S. Perkin, *Carbohydr. Res.*, 1987, **169**, 159-169
- 37 R. S. Shallemberger, *Pure Appl. Chem.*, 1978, **50**, 1409-1420
- 38 M. A. Kabayama, D. Patterson, *Can. J. Chem.*, 1958, **36**, 563-573
- 39 B. Gillet, D. Nicole, J. J. Delpuech, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1981, 1329-1335
- 40 H. E. Van Dam, A.P. G. Kieboom, H. Van Dekkum, *Starch/Stärk*, 1986, **38**, 95-101
- 41 S. H. Mushrif, S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 2637-2644
- 42 K.-M. Roy, *Sulfones and Sulfoxides* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A25 (cinquième édition complètement révisé), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2000, pp. 487-501
- 43 C.F. Brayton, *Dimethyl sulfoxide (DMSO): a review* in *Cornell Veterinarian*, 1986, **76**, 61-90

- 44 P. E. Correa, D. P. Riley, *Journal of Organic Chemistry*, 1985, **50**, 1787-1788
- 45 M. Benoit, Y. Brissonnet, E. Guélou, K. De Oliveira Vigier, J. Barrault, F. Jérôme, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1304-1309
- 46 C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook*, CRC Press, Boca Raton FL, 1999
- 47 C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 213-224
- 48 R. S. Assary, P. C. Redfern, J. Greeley, L. A. Curtiss, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4341-4349
- 49 S. Caratzoulas, D. G. Vlachos, *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 664-672
- 50 K. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1849-1853
- 51 D. L. Head, C. G. McCarty, *Tetrahedron Lett.*, 1973, **14**, 1405-1408
- 52 F. Raymond, *Procédé pilote de production de 5-hydroxyméthylfurfural de haute pureté*, Thèse de Chimie, spécialité Traitements des Matières Premières Végétales, sous la direction de A. Gaset, Toulouse, Institut National Polytechnique, 1992, 1-217
- 53 J. N. BeMiller, R. L. Whistler, *Carbohydrates* in O. R. Fennema (Ed.), *Food chemistry*, 3rd ed., Marcel Dekker, Inc, New York, 1996, 157-224
- 54 G. Eggleston, J. R. Vercellotti, *J. Carbohydr. Chem.*, 2000, **19**, 1305-1318
- 55 M. Quintas, T.R.S. Brandaõ, C.L.M. Silva, *J. Food. Eng.*, 2007, **78**, 537-545
- 56 P. E. Shaw, J. H. Tatum, R. E. Berry, *Carbohydr. Res.*, 1967, **5**, 266-273
- 57 A. Raisi, A. Aroujalian, *J. Food Eng.*, 2007, **80**, 370-373
- 58 A. Ranoux, K. Djanashvili, I. W. C. E. Arends, U. Hanaefel, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 760-763
- 59 J. N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342-350
- 60 T. M. Rogge, C. V. Stevens, *Biomacromolecules*, 2004, **5**, 1799-1803
- 61 Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8954-8957
- 62 J. B. Binder, A. V. Cefali, J. J. Blank, R. T. Raines, *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, 765-771

Chapitre III : Développement de nouvelles méthodes de déshydratation du D-glucose en HMF dans le DMSO

Chapitre III : Développement de nouvelles méthodes de déshydratation du D-glucose en HMF dans le DMSO

Introduction

Le chapitre précédent a mis en évidence les différentes réactivités des monosaccharides. La déshydratation en HMF, sans ajout de catalyseur, a seulement été efficace à partir du D-fructose. Ce substrat semble ainsi être le plus adapté à la production, non catalysée, de HMF mais, comparé aux autres monosaccharides, son prix reste relativement élevé. Pour la production du HMF, un autre monosaccharide utilisable est le D-glucose, moins onéreux. Cependant, l'ajout d'un catalyseur se révèle alors indispensable, afin d'obtenir de bonnes sélectivités. De nombreux catalyseurs ont été décrits, comme étant efficaces, pour la conversion sélective du D-glucose en HMF, dans des milieux aqueux,^{1,2} organiques^{1,3-8} ou dans des liquides ioniques.⁹⁻¹³ La plupart de ces catalyseurs présentent une toxicité importante. Aussi, nous rechercherons des catalyseurs plus respectueux de l'environnement.

En outre, l'isomérisation du D-glucose en D-fructose est l'étape cinétiquement déterminante dans la production de HMF à partir de D-glucose. Bien que cette étape soit généralement réalisée en solution aqueuse, nous rechercherons ici à mettre au point un procédé d'isomérisation dans un milieu organique afin de réaliser directement la déshydratation et d'exploiter les résultats établis sur cette dernière réaction en milieu organique.

Après quelques rappels bibliographiques sur l'isomérisation du D-glucose en D-fructose, nous décrirons un procédé d'isomérisation, en vue de l'obtention d'une source de glucides, pour la production de 5-hydroxyméthylfurfural, sans utilisation de catalyseur métallique toxique.

III.1. Rappels bibliographiques sur l'isomérisation du D-glucose en D-fructose

Industriellement, l'isomérisation du D-glucose en D-fructose est réalisée par voie enzymatique. (cf. Schéma III.1). Le procédé le plus performant permet d'obtenir, avec une enzyme immobilisée (glucose isomérase) à 60 °C, un mélange équilibré contenant 42 wt% de D-fructose, 50 wt% de D-glucose et 8 wt% d'autres saccharides.¹⁴ Ce procédé est notamment utilisé pour la production de sirops à haute teneur en D-fructose (HFCS), à partir de maïs. Bien que cette réaction soit utilisée industriellement, la voie enzymatique nécessite l'utilisation de solutions tampon pour maintenir un pH optimal, le maintien d'une température optimale, des temps de réaction relativement longs, des étapes de purification et un remplacement périodique de l'enzyme, créant des coûts de production élevés. Ces inconvénients limitent l'intérêt d'une telle technologie pour la production de HMF.¹⁵⁻¹⁷

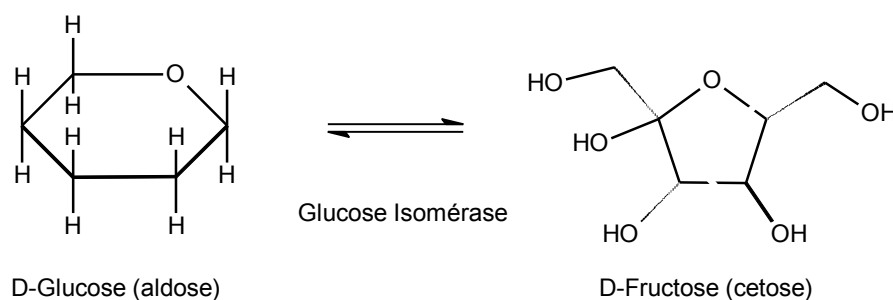


Schéma III.1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose par voie enzymatique.

L'isomérisation peut également avoir lieu en présence de bases aqueuses telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH . Ils s'agit du réarrangement de Lobry de Bruyn van Ekenstein.¹⁸ Ces bases présentent l'inconvénient de dégrader les sucres de façon aléatoire, donnant ainsi de faibles rendements et nécessitant des étapes complexes d'extraction et de purification. L'aluminate de sodium et le tétraborate de sodium¹⁹ permettent d'obtenir des rendements plus élevés et des produits plus purs. Cependant, à cause des difficultés de filtration de l'hydroxyde d'aluminium et de l'élimination totale de l'acide borique, ces procédés ne sont pas acceptables industriellement. Une amélioration est décrite dans un brevet français,²⁰ dans lequel l'isomérisation est réalisée par une catalyse à l'aluminate de potassium, suivie d'une étape de neutralisation permettant de transformer le catalyseur en une forme facilement

filtrable. Les meilleurs rendements en D-fructose, en milieu aqueux sont, à notre connaissance, obtenus par cette méthode (cf. Tableau III.1, entrée 1).

D'autres procédés en milieu aqueux utilisent des zéolites ou des hydrotalcites (cf. Tableau III.1).²¹⁻²³ Ces méthodes nécessitent de fortes températures (supérieures à 90 °C) et doivent être réalisées sous azote (pression de 8 bar) afin d'éviter des réactions d'oxydation. Dans de telles conditions, les sélectivités en D-fructose sont élevées (jusqu'à 90 % avec NaX ou Hydrotalcite DHT-4A2) mais pour une faible conversion (20 % maximum) et une faible concentration initiale en D-glucose (9 wt%). De plus, des pertes de catalyseur conduisent à une diminution de l'activité catalytique, lors du recyclage. L'utilisation de catalyseurs basiques solides²⁴ permet un recyclage plus efficace (cf. Tableau III.1, entrée 9). Récemment, Essayem et son équipe²⁵ ont utilisé des catalyseurs hybrides basiques, permettant d'obtenir de bonnes sélectivités en D-fructose mais avec de faibles conversions (cf. Tableau III.1, entrée 10) et des conditions expérimentales drastiques (100 °C et 20 bar d'azote). La recyclabilité de ces catalyseurs n'a pas été étudiée, mais des analyses infrarouges ont montré leur modification.

Deux mécanismes sont suggérés : le premier via un enediol, s'il s'agit d'un réarrangement de type Lobry de Bruyn van Ekenstein, ou le second, impliquant une catalyse par un métal (cf. Schéma III.2). Le premier mécanisme implique la présence d'une base et la formation du D-mannose, par épimérisation. En milieu basique, des sels d'acides organiques peuvent également se former par dégradation (cf. Schéma III.3).²⁶ La dégradation alcaline des sucres produit un mélange complexe de composés dont ces acides obtenus après élimination et réarrangement des 1,2-, 2,3- et 3,4-enediol.

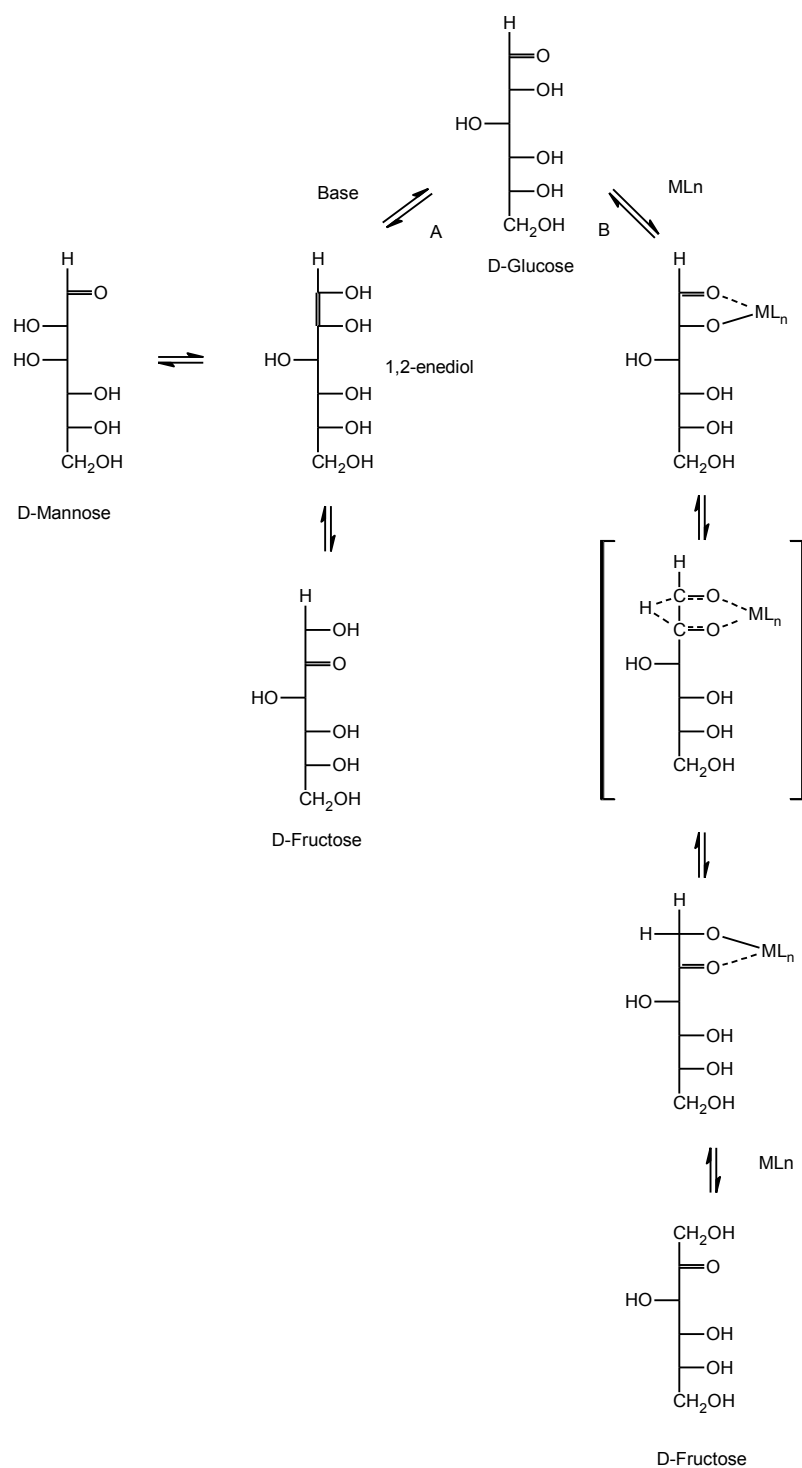


Schéma III.2. Mécanisme de l'isomérisation du D-glucose en D-fructose par l'action d'une base type réarrangement de Lobry de Bruyn van Ekenstein (A) ou par l'action d'un catalyseur métallique (B).

Tableau III.1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de différents catalyseurs dans l'eau.

Entrée	Concentration D-Glucose (wt%)	Catalyseur	T. (°C)	Temps (min)	Conversion D-Glucose (%)	Sélectivité D-Fructose (%)	Sélectivité D-Mannose (%)	Total monosaccharides (% m/m)	Réf.
1	42	K ₂ Al ₂ O ₄ , 3H ₂ O (58 wt%)	55	180	87	98	nm	96,6	20
2	10	Sn-Beta (1 : 50 Sn/D-Glu ratio molaire)	110	30	55	58	5	86	21
3	10	Sn-Beta (1 :50 Sn/D-Glu ratio molaire)	140	12	54	56	17	85	21
4	10	Sn-Beta/HCl (pH=2) (1 : 50 Sn/D-Glu ration molaire)	110	30	56	59	16	86	21
5	10	Ti-Beta (1 :50 Ti/D-glu ratio molaire)	110	90	26	54	19	93	21
7	9	NaX (20 wt%)	95	nm	20	90	nm	97,3	22
8	9	Hydrotalcite DHT- 4A2 (20 wt%)	90	120	15	90	nm	98,5	23
9	5	ETS-4b (40 wt%)	100	120	48	81	nm	91	24
10	1	[CTA]Si-MCM-48c (5 wt%)	100	120	23	78	nm	96	25

nm : non mentionné ; ^a Zéolite à base de sodium ; ^b Titanosilicate ; ^c Catalyseur hybride basique

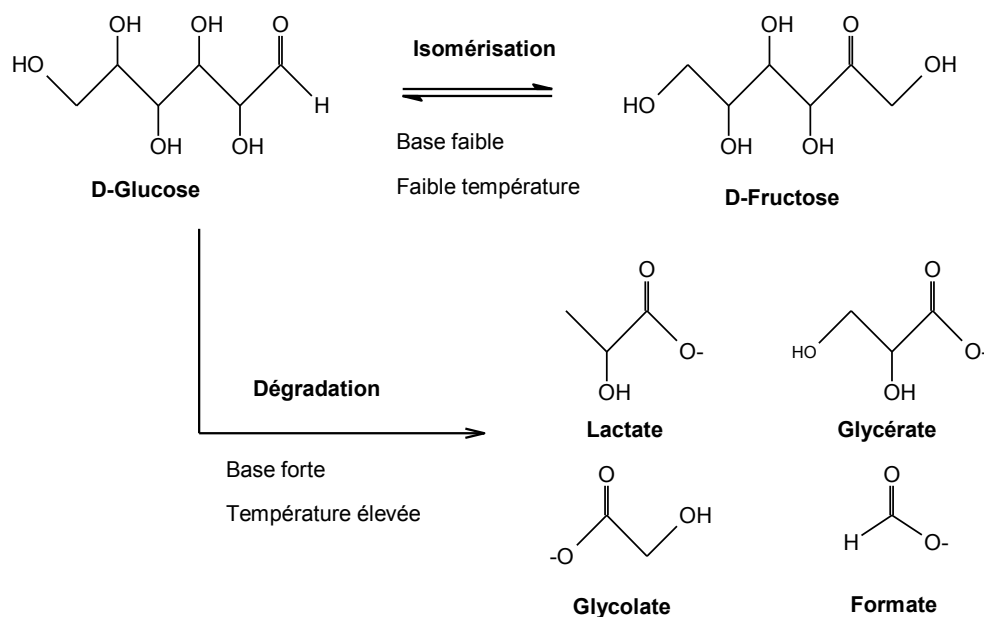


Schéma III.3. Produits issus de la catalyse basique du D-glucose.

Toutes les méthodes décrites ci-dessus ne sont pas compatibles avec une déshydratation ultérieure efficace en HMF. En effet, en milieu aqueux, cette dernière est accompagnée de réactions secondaires, conduisant à la formation de produits acycliques, de produits de fragmentation et d'humines.²⁷ Il est donc plus difficile de déplacer l'équilibre réactionnel dans le sens de la déshydratation. De plus, la présence d'eau est également problématique à cause de la possible hydratation du HMF en acide lévulinique et en acide formique.²⁸ L'utilisation de solvants organiques semble donc préférable mais a été peu étudiée pour la réaction d'isomérisation. Jung et ses collaborateurs,²⁹ en utilisant le DMF en présence d'hydrotalcites à base d'aluminium et de magnésium, ont obtenu le D-fructose avec de bonnes sélectivités mais à partir de concentrations faibles en D-glucose et des conversions inférieures à 50 % ; de plus, l'activité du catalyseur diminue avec le recyclage.

Quelques études traitent de l'isomérisation du D-glucose dans des liquides ioniques en présence de catalyseurs, généralement à base de métaux chlorés,³⁰ ou d'enzymes. Le centre métallique du catalyseur formerait un complexe avec la forme ouverte du D-glucose, facilitant ainsi l'isomérisation.²⁵ Le site actif de cette étape ressemblerait au site actif de l'enzyme isomérase, impliquée dans la catalyse enzymatique.³¹ De plus, le caractère basique modéré des ions chlorure, souvent présents dans les liquides ioniques employés, promouvoirait les transferts

de protons impliqués dans le processus. La toxicité importante de ce type de catalyseurs, les problèmes potentiels de leur récupération à cause de la viscosité du liquide ionique et la faible solubilité du D-glucose à des températures inférieures à 70 °C dans ces solvants, ne permettent pas d'obtenir un procédé intéressant au niveau industriel. Quant aux procédés utilisant des enzymes, les inconvénients énoncés précédemment dans les milieux aqueux se retrouvent avec les liquides ioniques avec en plus, avec une diminution de leur activité.³²

Il y a donc un intérêt à développer un procédé permettant d'obtenir de bonnes sélectivités en D-fructose dans des solvants organiques afin de pouvoir directement déshydrater, en HMF, la solution résultante.

III.2. Développement d'un procédé en deux étapes pour la production de HMF à partir de D-glucose

III. 2. 1. Isomérisation du D-glucose en D-fructose dans le DMSO

En s'inspirant des travaux du brevet français n° 2 862 973,²⁰ nous avons réalisé des essais d'isomérisation de solution à 40 % en poids en D-glucose, en présence d'aluminate de sodium. Dans un milieu aqueux, après 3 h de réaction à 55 °C, 70 % de sélectivité en D-fructose, pour une conversion du D-glucose de 59 %, ont été atteints, avec de faibles pertes en sucres et une faible production de D-mannose (cf. Tableau III.2, entrée 1). Un temps de réaction de 3 h est un bon compromis entre un rendement en D-fructose élevé et de faibles dégradations (cf. Figure III.1). Des analyses complémentaires ont mis en évidence la présence, à l'état de traces, d'acides organiques tels que l'acide formique, l'acide lactique et l'acide glycolique.

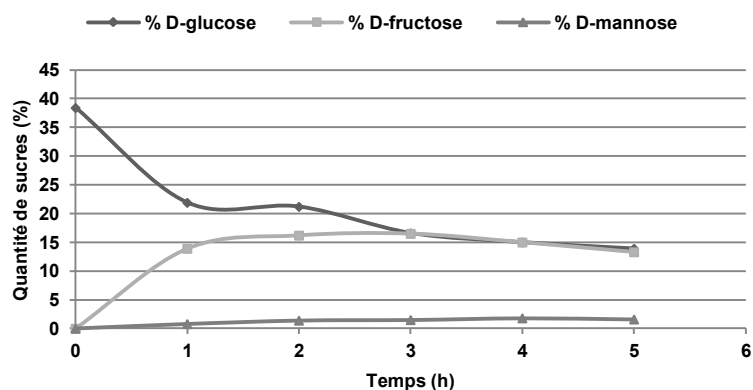


Figure III.1. Cinétique de la réaction d'isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de NaAlO₂ dans l'eau.

L'isomérisation réalisée ensuite dans le DMSO a conduit à de plus faibles conversions et sélectivités en D-fructose (cf. Tableau III.2, entrée 2). L'utilisation de DMSO a cependant été bénéfique pour le recyclage du catalyseur. En effet, celui-ci a été possible par filtration, ce qui n'était pas le cas en milieu aqueux, à cause de sa forte solubilité.²⁰ L'ajout d'eau, dans un milieu composé de DMSO, a fourni de meilleures conversions et de meilleurs rendements en D-fructose (cf. Tableau III.2, entrées 3 et 4). Étant donné que nous ne souhaitons pas être en milieu aqueux, afin de pouvoir déshydrater efficacement le mélange de sucres obtenus par isomérisation, l'eau a été remplacée par des polyols. La viscosité du glycérol requiert, cependant, l'ajout de petites quantités d'eau et a conduit à une réaction moins sélective (cf. Tableau III.2, entrée 5). L'utilisation d'éthylène glycol (EG) et de propylène glycol (PG) améliore les résultats (cf. Tableau III.2, entrées 6 à 11). Même s'il n'est pas évident de comparer des réactions, dont les conversions sont différentes, il semble que les polyols et l'eau jouent un rôle favorable à l'activité catalytique, probablement parce qu'ils favorisent les échanges de protons. Il est intéressant de remarquer que l'ajout d'eau à un milieu contenant de l'éthylène glycol, permet d'améliorer la sélectivité en D-fructose (cf. Tableau III.2, entrée 6 et 7). Finalement, le meilleur résultat a été obtenu en utilisant un mélange DMSO/PG/H₂O (2/5/3) où la sélectivité en D-fructose atteint 72 % (cf. Tableau III.2, entrée 11). Ce résultat est le meilleur présenté en milieu organique avec une concentration initiale en D-glucose aussi élevée (40 wt%). Nous avons choisi d'utiliser le propylène glycol pour notre étude à cause de sa toxicité, au niveau environnemental, inférieure à celle de l'éthylène glycol.³³

Tableau III.2. Isomérisation du D-glucose dans différents solvants en présence de NaAlO₂.^a

Entrée	Solvants (proportions massiques)	Conversion D-Glucose (%)	Sélectivité D-Fructose (%)	Sélectivité D-Mannose (%)
1	H ₂ O	59	70	3
2	DMSO	47	33	1
3	DMSO/H ₂ O (2/8)	62	59	2
4	DMSO/H ₂ O (8/2)	63	44	1
5	Glycérol/ H ₂ O (8/2)	67	34	3
6	EG	68	40	3
7	EG/ H ₂ O (8/2)	65	50	3
8	DMSO/EG (7/3)	46	51	2
9	DMSO/EG (3/7)	60	50	3
10	DMSO/PG (3/7)	60	47	3
11b	DMSO/PG/H ₂ O(2/5/3)	68	72	3

^a Conditions de réaction : D-Glucose (40 wt%), catalyseur/D-glucose = 32 wt%, 55 °C, 3 h. ; ^b Solution aqueuse de D-glucose à 70 % de matière sèche

Le procédé a été testé avec le D-fructose et le D-mannose dans les conditions du Tableau III.2, entrée 11 (cf. Tableau III.3). Bien que le D-glucose soit transformé plus rapidement et de manière plus sélective que le D-fructose et le D-mannose pendant la première heure de réaction, l'aluminate de sodium permet de convertir efficacement le D-mannose en D-fructose pendant les 3 premières heures.

D'après la littérature, l'équilibre D-glucose ↔ D-fructose, en milieu basique aqueux (pH 11,5),³⁴ s'effectue rapidement. De plus, le D-glucose s'isomérisse de manière très sélective en D-fructose, d'où une faible formation de D-mannose. Quant au D-mannose dans le même milieu, sa réactivité est très faible et même après 2 semaines, temps après lequel la consommation des sucres en général est quasiment complète, sa quantité dans le milieu est encore élevée.

Dans notre cas, la conversion efficace du D-mannose en D-fructose peut ainsi expliquer la forte sélectivité en D-fructose observée, lorsque le D-glucose est utilisé.

Tableau III.3. Réaction d'isomérisation à partir de différents substrats.^a

Entrée	Substrat	Temps requis pour obtenir 50 % de conversion du substrat	Sélectivité du D-fructose (%)	Sélectivité du D-glucose (%)	Sélectivité du D-mannose (%)
1	D-glucose	1 h	63	-	2
2	D-fructose	1 h 30	-	41	17
3	D-mannose	3 h 15	53	40	-

^a Conditions de réaction : substrat (40 wt%, 70 % MS), solvants (proportions) : PG/DMSO/H₂O (5/2/3), catalyseur/substrat = 32 wt%, 55 °C.

Dans le même mélange de solvants, des catalyseurs hétérogènes à base d'aluminium, des catalyseurs basiques solubles et des catalyseurs métalliques acides solides ont été testés avec le D-glucose comme substrat (cf. Tableau III.4). Le fluorure de potassium sur alumine (KF/Al₂O₃) a été le plus efficace, mais n'a pas permis d'égaliser les résultats obtenus en présence de NaAlO₂. Les catalyseurs décrits pour le réarrangement de Lobry de Bruyn van Ekenstein (Tableau III.4, entrées 3 à 5) n'ont pas présenté les mêmes réactivités dans nos conditions. Ils sont moins sélectifs et des dégradations importantes ont été observées en présence de Ca(OH)₂. Il est également intéressant de souligner les résultats des catalyseurs métalliques, notamment SnCl₄, CrCl₂ et AlCl₃ qui sont habituellement utilisés pour la conversion du D-glucose en HMF en procédant en une réaction à deux étapes : isomérisation et déshydratation.³⁵ Dans nos conditions, ils ont conduit à d'importantes dégradations (cf. Tableau III.4, entrées 6 à 9). Dans la présente étude, nous avons utilisé des températures plus faibles et des concentrations initiales en D-glucose plus importantes, ce qui pourrait expliquer nos mauvais résultats. En présence de tels catalyseurs, le D-glucose serait plus facilement dégradé en acides organiques comme évoqué plus haut (cf. Schéma III.3).

Tableau III.4. Isomérisation du D-glucose en présence de différents catalyseurs dans un mélange DMSO/PG (3:7).^a

Entrée	Catalyseur	Conversion D-Glucose (%)	Sélectivité D-Fructose (%)	Sélectivité D-Mannose (%)
1	NaAlO ₂	68	72	3
2	KF/Al ₂ O ₃	69	41	1
3	NaOH	64	39	4
4	KOH	72	29	3
5	Ca(OH) ₂	98	2	1
6	SnCl ₄	73	10	1
7	SnCl ₂	91	10	1
8	CrCl ₂	64	8	1
9	AlCl ₃	50	5	2

^a Conditions de réaction : D-glucose (40 wt%, 70 % MS), catalyseur (70 mol% / D-glucose ; équivalent molaire de NaAlO₂/ D-glucose = 32 wt%), solvants (proportions) : PG/DMSO/H₂O (5/2/3), 55 °C, 3 h.

L'isomérisation, en présence de NaAlO₂ dans le mélange DMSO/PG/H₂O a conduit à de meilleurs rendements que ceux de Jung et son équipe.²⁹ De plus, nos solutions de D-glucose sont plus concentrées, d'où un réel avantage pour un développement industriel. Afin de réduire les coûts, le recyclage de NaAlO₂, a été étudié. Il n'est, cependant, pas quantitatif (68 %) d'où une diminution de la conversion observée dans les cycles suivants (cf. Tableau III.5, entrées 1 à 3). La sélectivité de la réaction est également affectée, ce qui laisse penser que des modifications du catalyseur doivent survenir au cours des recyclages. Des analyses ICP-AES ont, en effet, indiqué une importante présence de cations aluminium et sodium dans le milieu (cf. Tableau III.6, entrée 1). Ces résultats indiquent un transfert non négligeable du catalyseur dans la solution. L'utilisation de D-glucose anhydre, à la même concentration (40 wt%), a conduit à de plus faibles sélectivités en D-fructose avec le catalyseur frais et recyclé ce qui n'est pas surprenant, vue le rôle de l'eau dans les expériences du Tableau III.1. A cause d'une agglomération des sucres à la surface du catalyseur (cf. Tableau III.5, entrées 4 et 5), sa récupération, après le second cycle, devient impossible. L'utilisation d'une plus faible concentration en D-glucose améliore le recyclage et la sélectivité en D-fructose avec un minimum de perte d'activité catalytique (cf. Tableau III.5, entrées 6 à 9). Cependant, cette diminution de la concentration en D-glucose n'élimine pas complètement le phénomène d'agglomération des sucres. Le dosage des cations dans le milieu révèle une modification de la composition du catalyseur, avec un pourcentage encore importante des cations sodium et

aluminium dans le filtrat (cf. Tableau III.6, entrées 2 à 5). Cette perte de catalyseur doit être responsable de la diminution de la conversion, après le premier recyclage (cf. Tableau III.5, entrée 7). La quantité de Na^+ passant en solution par la suite paraît moins problématique dans les cycles suivants (cf. Tableau III.5, entrées 8 et 9). Le cation sodium continue à être transféré mais à un niveau faible (4 %). Le processus permet de maintenir une quantité suffisante d'aluminium dans le catalyseur recyclé. Bien que la concentration de D-glucose initiale soit inférieure à celle utilisée dans le procédé avec du sirop de glucose, il reste productif comparé aux procédés de la littérature. De plus, le recyclage du catalyseur le rend plus économique.

Les interactions entre les sucres et le catalyseur semblent jouer un rôle important dans cette réaction. Rendleman et Hodge³⁶ ont montré, que dans des solutions alcalines aqueuses, le D-glucose, le D-fructose et le D-mannose formaient des complexes réversibles avec l'aluminate. Shaw et Tsao³⁷ ont ensuite proposé que l'isomérisation du D-glucose en D-fructose, catalysé par l'aluminate de sodium, implique la transformation du complexe β -D-glucopyranose-1,3-aluminate en un autre complexe, le α -D-fructofuranose-1,3,6-aluminate via un complexe énol-aluminate. Ce complexe sucre-aluminate a également été récemment suggéré par la C-2 épimérisation des aldoses.³⁸ La présence de D-mannose, dans la réaction d'isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de NaAlO_2 , serait ainsi rationalisée. De plus, l'interaction entre NaAlO_2 et l'eau pourrait expliquer l'important transfert des cations du catalyseur, dans les réactions utilisant un sirop de glucose. Cependant, en présence de D-glucose anhydre, le mécanisme d'action de NaAlO_2 pourrait se rapprocher davantage de celui proposé avec Sn-Beta²¹ (cf. Schéma III.2, voie B).

Tableau III.5. Etude du recyclage du catalyseur lors de la réaction d'isomérisation du D-glucose.^a

Entrée	Concentration D-Glucose (wt%)	Nombre de cycles	Conversion D-Glucose (%)	Sélectivité D-Fructose (%)	Sélectivité D-Mannose (%)
1 ^b	40	1	68	72	3
2 ^b	40	2	61	16	3
3 ^b	40	3	59	17	3
4	40	1	64	35	3
5	40	2	70	15	1
6	29	1	66	49	4
7	29	2	49	48	3
8	29	3	49	47	2
9	29	4	49	47	2

^a Conditions de réaction : D-Glucose (40 wt%) dans DMSO/PG (3:7), NaAlO₂ (70 mol%), solvants (proportions : PG/DMSO/H₂O (5/2/3), 55 °C, 3 h.

^b Utilisation d'un sirop de glucose (70 % MS)

Tableau III.6. Dosages par ICP-AES de l'aluminium et du sodium présents dans les filtrats des réactions d'isomérisation.

Entrée	Echantillon	Quantité d'aluminium dans la solution / Quantité d'aluminium initialement introduite (%)	Quantité de sodium dans la solution / Quantité de sodium initialement introduite (%)
1	Filtrat de la réaction décrite dans le Tableau III.5, entrée 1	18	30
2	Filtrat de la réaction décrite dans le Tableau III.5, entrée 6	2	4
3	Filtrat de la réaction décrite dans le Tableau III.5, entrée 7	1	4
4	Filtrat de la réaction décrite dans le Tableau III.5, entrée 8	0,5	4
5	Filtrat de la réaction décrite dans le Tableau III.5, entrée 9	0	4

III.2.2. Déshydratation du mélange de sucres issu de l'isomérisation

La déshydratation du mélange de sucres résultant de l'étape d'isomérisation a ensuite été étudiée. Le chauffage sous irradiation micro-ondes d'une solution à 40 wt% de sucres (D-glucose, D-fructose et D-mannose) dans un mélange DMSO/PG/H₂O (2/5/3) n'a pas fourni un bon rendement en HMF (cf. Tableau III.7, entrée 1). Ce résultat pourrait être expliqué par la basicité du mélange utilisé (pH égal à 12), causé par la présence de traces de catalyseur ou de ses sous-produits, ce qui défavorise la déshydratation. De plus, le solvant est composé majoritairement de propylène glycol, qui, en l'absence de catalyseur, est inefficace pour la déshydratation (cf. Chapitre II). En outre, la concentration initiale en sucre est élevée et peu de procédés se sont montrés efficaces à une telle concentration.

Les rendements en HMF ont été améliorés par ajout d'acide chlorhydrique et de DMSO (cf. Tableau III.7, entrées 1 à 4). La déshydratation la plus efficace se produit pour une valeur de pH proche de 2 (cf. Tableau III.7, entrée 7). Cette remarque est en accord avec une étude récente, sur la transformation d'aldoses et de cétooses en HMF,³⁹ qui a montré qu'une valeur de pH inférieure à 2 entraîne la formation d'acides lévulinique et formique, ce qui contribue à diminuer la sélectivité et le rendement en HMF, tandis qu'un pH supérieur à 2,5 conduit à de moins bonnes conversions et à une moins bonne sélectivité en HMF en raison de la dégradation des sucres. Nous avons rajouté une quantité relativement importante de DMSO, afin d'obtenir une concentration en sucre proche de 10 wt% (cf. Tableau III.7, entrées 4 à 6). Cette valeur correspond à la concentration ayant permis d'obtenir les meilleurs rendements en HMF, à partir du D-fructose, en absence de catalyse.

L'analyse HPLC du milieu réactionnel met en évidence la présence de nombreux produits secondaires ; l'acide lévulinique a été détecté mais de nombreux produits restent non identifiés. Au vue de la couleur noire du milieu à l'issue de la réaction, certains des produits inconnus pourraient être des polymères solubles et des humines, comme décrit dans la littérature.¹⁵ Ces produits se forment par condensation de différents intermédiaires réactionnels. Une élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation, permet de diminuer ces réactions secondaires et favorise ainsi la formation de HMF. De plus, l'absence d'eau permet également de supprimer l'hydrolyse du HMF en acide lévulinique.

Le milieu que nous souhaitons déshydrater à l'issue de l'isomérisation du D-glucose contient un mélange de solvants (DMSO et PG) et d'eau provenant du sirop de sucre initialement utilisé. Même en faible quantité, cette eau pourrait influencer la sélectivité.

L'élimination de l'eau, par une mise sous vide a été utilisée par Shimizu et a favorisé la conversion en HMF.⁴¹ Après mise sous vide (100 mbar) du mélange issu de la réaction d'isomérisation, le dosage de la teneur en eau met en évidence l'élimination effective d'une partie de l'eau présente. Nous avons ainsi obtenu un milieu ne contenant plus que 1 % d'eau à partir d'un milieu en contenant initialement 12 %. La déshydratation de ce milieu, suivant le protocole établi précédemment, a mis en évidence une augmentation significative du rendement en HMF : 82 % après 1 h de réaction à 150 °C.

Les différents mélanges obtenus par utilisation d'un catalyseur recyclé ont ensuite été déshydratés dans les conditions optimales (application d'un vide et ajout de DMSO et de HCl avant la réaction de déshydratation à proprement parlé). La déshydratation des sucres, issus de l'isomérisation de sirop de D-glucose, a fourni des rendements élevés (compris entre 58 et 82 %), pour une conversion totale des sucres (cf. Figure III.2). Bien que ces rendements diminuent avec le nombre de recyclages, les valeurs élevées, voire très élevées notamment pour les premiers recyclages, sont remarquables à partir de D-glucose. A partir de D-glucose anhydre, les rendements sont plus faibles et décroissent également avec les recyclages (de 57 % à 35 %). Les différences pourraient s'expliquer sur la base des travaux d'Abu-Omar^{42,43} et Dumesic⁴⁴ qui utilisent des catalyseurs à base d'aluminium, pour convertir efficacement le D-glucose et qui ont montré que l'ajout de HCl, en plus du catalyseur, était bénéfique aux sélectivités. Avec notre procédé, la quantité d'ions aluminium dans les milieux aqueux et anhydres est différente alors que celle de HCl est la même d'où la différence d'efficacité.

Tableau III.7. Etude de la déshydratation de mélanges de sucres obtenus après l'étape d'isomérisation.^a

Entrée	Solvant initialement présent	Ajout de solvant	Proportion solvant1/solvant2b	Ajout d'acide (valeur du pH)	Puissance (W)	Temps (min)	Conversion D-Glucose (%)	Conversion D-Fructose (%)	Conversion D-Mannose (%)	Rendement HMF (%)
1	DMSO/PG/H ₂ O	-	-	Non	700	2	100	100	100	1
2	DMSO/PG/H ₂ O	-	-	Oui (7)	700	2	92	94	100	1
3	DMSO/PG/H ₂ O	-	-	Oui (1,5)	700	2	100	100	100	10
4	DMSO/PG/H ₂ O	DMSO	30/70	Oui (1,4)	700	2	100	100	100	46
5	DMSO/PG/H ₂ O	DMSO	20/80	Oui (1,5)	700	2	100	100	100	52
6	DMSO/PG/H ₂ O	DMSO	15/85	Oui (1,5)	700	2	100	100	100	55
7	DMSO/PG/H ₂ O	DMSO	15/85	Oui (2)	700	2	100	100	100	57
8c	DMSO/PG/H ₂ O	DMSO	15/85	Oui (2)	-	60	100	100	100	58

^a Conditions de réaction : Addition de DMSO et d'acide (HCl, 37 %) si mentionné dans le filtrat obtenu après la réaction d'isomérisation, réaction du mélange obtenu sous irradiations micro-ondes avec des temps de refroidissement toutes les 30 secondes. ^bSolvant₁ : DMSO/PG/H₂O; Solvant₂: DMSO; ^c Réaction sous chauffage conventionnel (150 °C)

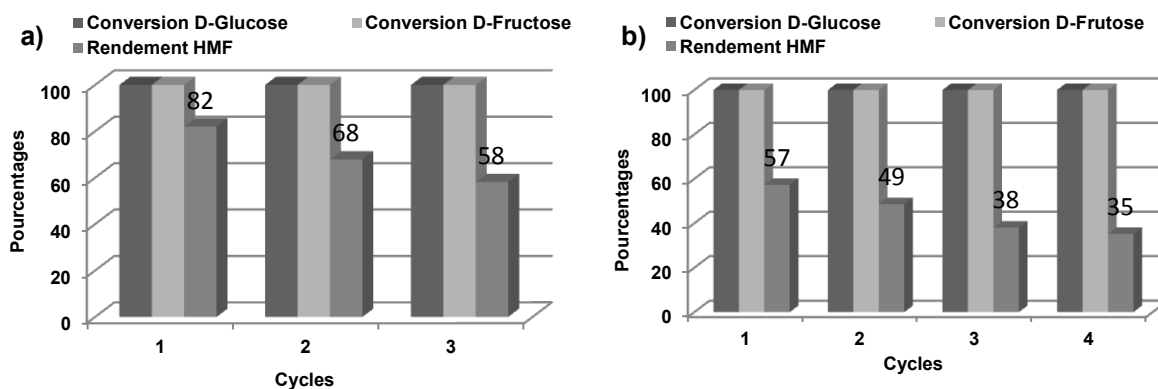


Figure III.2. Déshydratation des différents batches obtenus lors du recyclage du catalyseur d'isomérisation. a) Batch issus de l'isomérisation du sirop de D-glucose dans PG/DMSO (cf. Tableau III.5, entrées 1 à 3) et b) Batch issus de l'isomérisation de D-glucose anhydre dans PG/DMSO (cf. Tableau III.5, entrées 6 à 9).

III.2.3. Extraction du HMF issu du procédé d'isomérisation-déshydratation

L'extraction du HMF a d'abord été réalisée à l'aide des deux couples de solvants organiques les plus efficaces décrits dans le chapitre précédent (MIBK/acétone et MIBK/2-butanol). Les résultats sont présentés dans le Tableau III.8. La quantité de HMF, extraite dans la phase organique, est sensiblement la même avec les deux couples de solvants. Cependant, comme cela était déjà le cas dans le chapitre II, la proportion de DMSO passant en phase organique est plus faible avec le couple MIBK/2-butanol qu'avec le couple MIBK/acétone. C'est donc le premier couple qui sera préféré. Etant donné la quantité relativement importante de DMSO présente en phase organique, une distillation du DMSO avant évaporation est alors réalisée, afin de l'éliminer et éventuellement le réutiliser. Un procédé d'extraction similaire à celui décrit dans le chapitre précédent a été utilisé.

Tableau III.8. Dosages du HMF et du DMSO présents dans les différentes phases après extraction liquide-liquide.^a

Entrée	Solvants d'extraction	% HMF		% DMSO	
		Phase organique	Phase aqueuse	Phase organique	Phase aqueuse
1	MIBK/acétone	83	8	41	56
2	MIBK/2-butanol	81	15	28	72

^a Conditions d'extraction : Ajout d'eau (rapport milieu brut/eau 1/1 (w/w), ajout du mélange de solvants (rapport MIBK/acétone 1/5 (w/w) et MIBK/2-butanol 7/3 (w/w) et rapport milieu/solvant 1/2 (w/w)).

Le bilan des résultats des différents essais d'évaporation du DMSO, sur évaporateur couche mince, est exprimé dans le Tableau III.9. Le DMSO est seulement récupéré à hauteur de 74 %. Ce rendement est plus faible que celui obtenu à l'issue de la réaction de déshydratation du D-fructose dans le DMSO, ce qui pourrait être dû à la présence d'une plus grande quantité d'impuretés. Ces dernières sont composées d'humines et de polymères solubles qui restent en solution et ne peuvent être éliminées. De plus, une quantité non négligeable de solvants est perdue lors de l'évaporation, puisque la somme des quantités de solvants dans les deux fractions est seulement égale à 80 %, dans le meilleur des cas. La fraction contenant le HMF est ensuite extraite avec le couple de solvants MIBK/2-butanol avec un rendement de 77 %. Bien que ce résultat soit intéressant, il reste toujours des impuretés tels que du DMSO, du propylène glycol, du MIBK et de l'acide lévulinique qui empêchent la cristallisation du HMF. Ce dernier est alors obtenu sous la forme d'un sirop concentré à 20 wt%, ce qui correspond à une concentration 3,5 fois supérieure à la concentration du HMF dans le milieu réactionnel. Le bilan de l'extraction est représenté sur la Figure III.3. La recherche d'un procédé permettant d'obtenir du HMF cristallisé reste d'actualité.

Tableau III.9. Bilan des évaporations du DMSO sur évaporateur couche mince à partir des milieux réactionnels obtenus à l'issue de l'isomérisation et de la déshydratation.^a

Fraction HMF			Fraction solvant		
% HMF	% DMSO	% PG	% DMSO	% PG	% eau
(b(b1))	(b(b1))	(c(c1))	(c(c1))	(c(c1))	
2 (53)	13 (6)	14 (7)	88 (74)	5 (71)	7

^a Dosage des différents constituants : (b) pourcentage par rapport à la masse totale de la fraction ; (b1) pourcentage par rapport à la quantité initiale ; (c) pureté du DMSO ; (c1) rendement de récupération des solvants.

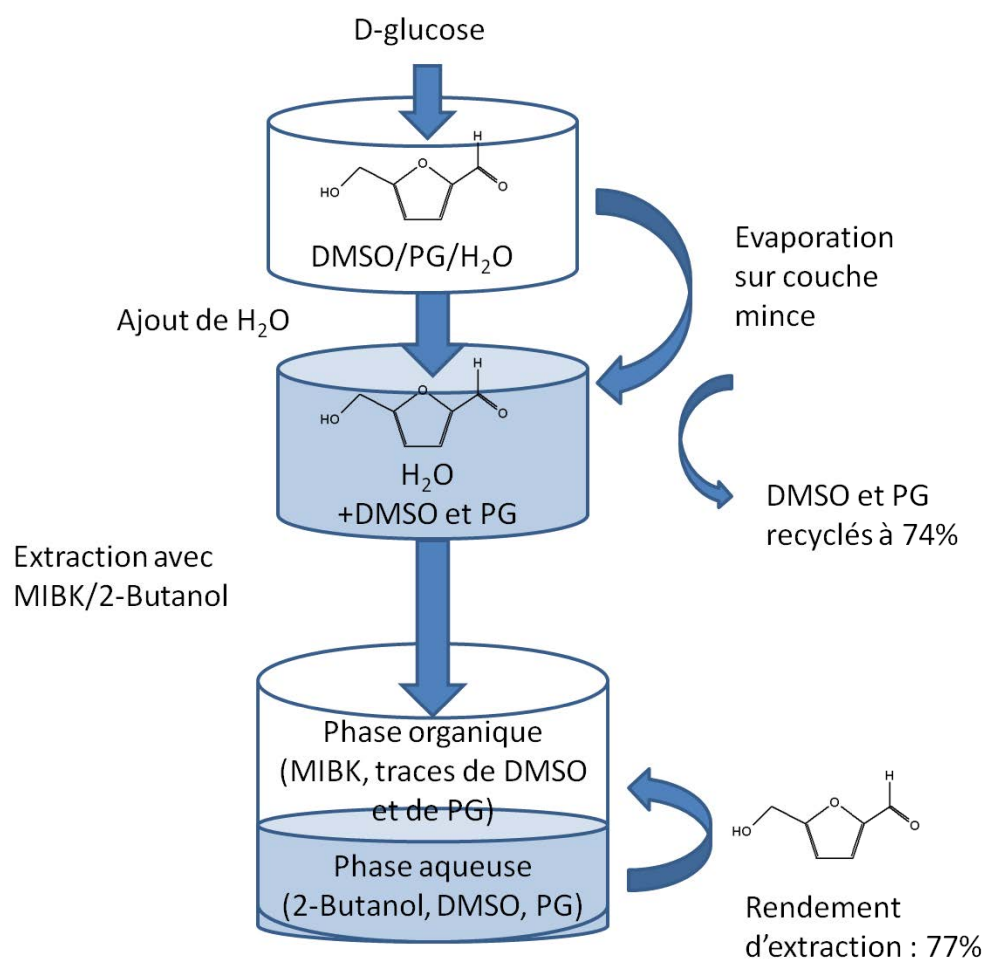


Figure III.3. Procédé d'extraction du HMF du milieu issu de l'isomérisation-déshydratation à partir de D-glucose.

Conclusion

L'aluminate de sodium catalyse efficacement l'isomérisation du D-glucose en D-fructose. Le recyclage du catalyseur a été facilité par l'utilisation de D-glucose anhydre, mais les meilleurs rendements sont obtenus à partir de sirop de D-glucose. La haute productivité du procédé notamment grâce à une concentration initiale en D-glucose élevée, représente un réel intérêt du point de vue industriel. De plus, le mélange de sucres obtenus par isomérisation a été efficacement déshydraté en HMF. Mes travaux ont ainsi abouti à un procédé de production du HMF en deux étapes, avec seulement une filtration intermédiaire du catalyseur. A l'issue de la déshydratation, un sirop de HMF concentré à 20 wt% est obtenu. Ce sirop pourrait être utilisé tel quel pour dans des réactions ultérieures.

Partie expérimentale

Matériel

Le D-fructose, le D-glucose et le D-mannose proviennent de Sigma Aldrich et ont été utilisés sans purification. Le sirop de D-glucose, à 70 % de matière sèche, a été fourni par Chamtor. Les solvants (diméthylsulfoxyde, glycérol, propylène glycol, éthylène glycol, 2-butanol) proviennent d'Acros Organics, la méthylisobutyl cétone de Fisher Chemical et l'acétone de VWR. Tous les solvants ont été utilisés sans purification. L'aluminate de sodium, l'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique à 37 % proviennent de VWR. Le dioxyde de titane et l'acétate d'éthyle proviennent de chez Acros Organics. Le chlorure d'étain (IV), les chlorures de chrome (II et III), l'oxyde de zirconium, les chlorures de fer (II et III), les sulfates de fer (FeSO_4 et $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), le chlorure de zinc, le chlorure de calcium et le chlorure de baryum proviennent de Sigma Aldrich.

Protocole opératoire type pour l'isomérisation du D-glucose en D-fructose

Un ballon en verre équipé d'un barreau aimanté est chargé avec les solvants puis le D-glucose (10 g). Le milieu est chauffé à 55 °C à l'aide d'un bain d'huile, jusqu'à dissolution complète du D-glucose. Après ajout du catalyseur, le chauffage est maintenu pendant 3 h.

Protocole opératoire type pour le recyclage du catalyseur

En fin de réaction, le mélange est centrifugé (4000 tours/min à 20 °C) pendant 5 min. Après récupération du surnageant, le catalyseur est lavé avec du DMSO et de l'acétate d'éthyle, afin d'éliminer les traces de sucres, puis séché sous vide (1 mbar) à 40 °C pendant 1 h.

Protocole opératoire type pour la déshydratation sous irradiation micro-ondes

Le surnageant de la réaction d'isomérisation est introduit dans un récipient en verre de 100 mL de la marque Duran®, verre borosilicaté spécial de la première classe hydrolytique (diamètre extérieur : 56 mm et hauteur : 100 mm). Des quantités appropriées de DMSO et d'acide chlorhydrique à 37 % sont ajoutées, afin d'obtenir la proportion voulue en solvants et afin d'ajuster le pH. Le récipient est placé dans le micro-onde. Les temps de réaction correspondent aux temps réels d'irradiation et ne prennent pas en compte les temps où le flacon est placé à l'extérieur du micro-onde, afin de contrôler la température et de surveiller les conversions et les rendements. A la fin de la réaction, le milieu est laissé à température ambiante, afin de refroidir, avant de l'analyser en HPLC.

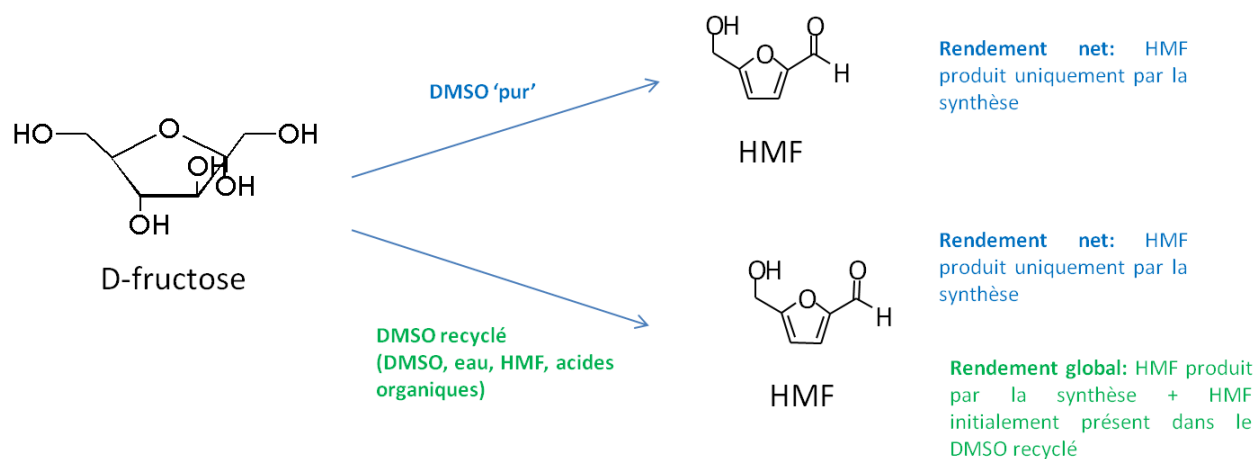
Protocole opératoire type pour la déshydratation en HMF sous chauffage conventionnel

Un ballon en verre équipé d'un barreau aimanté est chargé avec le surnageant de la réaction d'isomérisation. Des quantités appropriées de DMSO et d'acide chlorhydrique à 37 % sont ajoutées, afin d'obtenir la proportion voulue en solvants et afin d'ajuster le pH. Le mélange est chauffé à 150 °C, pendant 1 h.

Protocole opératoire pour l'extraction liquide-liquide

De l'eau est ajoutée au filtrat obtenu, suite à l'évaporation du DMSO, sur évaporateur couche mince. Le rapport milieu/eau est de 1/2. Une filtration sur 20 µm peut être réalisée, si des résidus hydrophobes se forment suite à cet ajout. La solution à extraire contenant l'eau et le solvant d'extraction, composé d'un mélange de deux solvants, sont introduits dans une ampoule à décanter. L'ampoule est fermée et agitée, afin d'extraire le produit de façon optimale. Les deux phases (aqueuse et organique) sont ensuite récupérées séparément. La phase organique est concentrée et les solvants d'extraction sont récupérés et recyclés pour être utilisés dans la deuxième extraction. Après concentration de la phase organique, des cristaux orangés de HMF apparaissent. Ces cristaux sont analysés en HPLC et RMN ¹H pour déterminer leur pureté.

Notions de rendement net et de rendement global :



Analyse du produit obtenu après extraction :

5-Hydroxyméthylfurfural (HMF, C₆H₆O₃): RMN ¹H, 250 MHz, solvant : DMSO-*d*₆ ; 9,53 ppm (1H, s, -C¹H¹O) ; 7,45 ppm (1H, d, -C³H) ; 6,55 ppm (1H, d, -C⁴H) ; 4,51 ppm (2H, s, -C⁶H₂).

Méthode d'analyses

Dosage des sucres et du HMF

Les quantités de sucres et de HMF sont déterminées par chromatographie à échange d'ion et calibrées, grâce à des courbes d'étalonnages, obtenues avec des étalons internes commerciaux (D-fructose, D-glucose, D-mannose et HMF). Les analyses sont réalisées sur une chaîne HPLC de marque Dionex, composée d'un détecteur RI, une pompe P580, un injecteur automatique ASI100 et un four pour la colonne STH 585. Les sucres sont séparés sur une colonne CARBOPAC MA1 avec une précolonne (de dimensions : 4*250 mm et 4*50 mm ; deux éluants A et B sont utilisés : A est composé de 480 mM de NaOH (50 %) dans de l'eau et B est composé de 600 mM de NaOH (50 %) dans de l'eau ; le débit est de 0.7 mL/min et la température du four est de 30 °C). Le HMF est analysé par une colonne Bio-Rad Aminex HPX-87H (de dimensions : 300*7.8 mm ; l'éluant utilisé est composé de 5 mM de H₂SO₄ dans de l'eau ; le débit est de 0,6 mL/min et la température du four est de 45 °C).

Dosage de l'eau

Le dosage de la teneur en eau des milieux réactionnels est réalisé sur un appareil de type Karl-Fischer, Metrohm 785. Le réactif est l'Hydranal (Fluka, composite 5) et le solvant est le méthanol (qualité HPLC).

Détermination du pH

La mesure du pH est effectuée dans une solution eau/isopropanol 50/50 v/v à une concentration de 10 % massique, à l'aide d'un pH-mètre WTW526 (correction automatique de la valeur du pH en fonction de la température de la solution) ou pH-mètre WTW330 portatif. L'étalonnage est effectué régulièrement avec des solutions tampons pH = 4,0 et 7,0 (Hanna Instruments).

Dosage de l'aluminium et du sodium par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES)

Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire SGS-Multilab à Saint Etienne du Rouvray (76).

Un échantillon de 0,5 g est mis en présence d'acide nitrique et chauffé, afin d'être minéralisé. La minéralisation est une opération qui implique la mise en solution d'éléments

engagés dans des structures organiques ou minérales de l'échantillon, de telle sorte qu'ils deviennent quantifiables par spectrophotométrie d'absorption ou d'émission atomique. Après minéralisation, une reprise de l'échantillon est effectuée à l'eau distillée, avec un volume précis de 25 ml.

L'analyse par ICP-AES consiste à mesurer l'émission atomique par une technique spectroscopique optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté, dans une torche à plasma, où se produit l'excitation. Les spectres d'émission atomique des raies caractéristiques sont produits par un plasma induit par haute fréquence. Ils sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies évaluée par des détecteurs. Les signaux de ces derniers sont traités et contrôlés par un système informatique. La détermination de la concentration des éléments est réalisée par courbe de calibration.

Références

- 1 S. De, S. Dutta, B. Saha, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2859-2868
- 2 K. Seri, Y. Inoue, H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2001, **74**, 1145-1150
- 3 T. Chen, L. Lin, *Chin. J. Chem.*, 2010, **28**, 1773-1776
- 4 K. Beckerle, J. Okuda, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, **356**, 158-164
- 5 J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1979-1985
- 6 Z. Zhang, Q. Wang, H. Xie, W. Liu, Z. Zhao, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 131-138
- 7 Z. Wei, Y. Li, D. Thushara, Y. Liu, Q. Ren, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2011, **42**, 363-370
- 8 S. Hu, Z. Zhang, J. Song, Y. Zhou, B. Han, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1746-1749
- 9 H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597-1600
- 10 X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1071-1077
- 11 S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **363**, 93-99
- 12 L. Hu, Y. Sun, L. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 1099-1104
- 13 G. Yong, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 9-9348; *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 9485-9488
- 14 S. Bhosale, M. Rao, V. Deshpande, *Microbiol. Rev.*, 1996, **60**, 280-300
- 15 B. F. M. Kuster, *Starch-Stärke*, 1990, **42**, 314-321
- 16 R. L. Antrim, W. Colilla, B. J. Schnyder, *Appl. Biochem. Bioeng*, 1979, **2**, 97-155
- 17 H. E. Vandam, A. P. G. Kieboom, H. Vanbekkum, *Starch-Stärke*, 1986, **38**, 95-101
- 18 C. A. Lobry de Bruyn, W. Alberda van Ekenstein, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1895, **14**, 203-205
- 19 E. Haack, F. Braun, Process for the manufacture of D-fructose, US. Pat., 1966, 3 256 270; L. Tumerman, J. Guth, Method for manufacture of ketose sugars, US. Pat., 1974, 3 822 249; R. Carobi, F. Innocenti, Process for preparing lactulose from lactose by epimerization with sodium aluminate, US. Pat., 1990, 4 957 564; M. Dorscheid, R. Krumbhoiz, Preparation of lactulose by isomerization of lactose in the presence of borax, Eur. Pat., 1990, 375 046
- 20 F. Cornille, Preparation of ketose sugars by isomerisation of aldose sugars in the presence of potassium aluminate, useful as low calorie-type sweeteners, Fr. Pat., 2003, 2 862 973

- 21 M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2010, **107**, 6164-6168
- 22 C. Moreau, R. Durand, A. Roux, D. Tichit, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, **193**, 257-264
- 23 J. Lecomte, A. Finiels, C. Moreau, *Starch-Stärke*, 2002, **54**, 75-79; C. Moreau, J. Lecomte, A. Roux, *Catal. Commun.*, 2006, **7**, 941-944
- 24 S. Lima, A. S. Dias, Z. Lin, P. Brandão, P. Ferreira, M. Pillinger, J. Rocha, V. Calvino-Casilda, A. A. Valente, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2008, **339**, 21-27
- 25 R. O. L. Souza, D. P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, N. Essayem, *Catal. Today*, 2012, **195**, 114-119
- 26 B. Y. Yang, R. Montgomery, *Carbohydr. Res.*, 1996, **280**, 27-45
- 27 J. N. Chheda, G. W. Huber, J. A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7164-7183
- 28 M. J. Antal, W. S. L. Mok, *Carbohydr. Res.*, 1990, **199**, 91-109
- 29 S. Yu, E. Kim, S. Park, I. K. Song, J. C. Jung, *Catal. Commun.*, 2012, **29**, 63-67
- 30 J. Gian, Q. Cao, X. Guo, X. Mu, *Comput. Theor. Chem.*, 2011, **963**, 453-471
- 31 F. Meilleur, E. H. Snell, M. J. van der Woerd, R. A. Judge, D. A. A. Myles, *Eur. Biophys. J.*, 2006, **35**, 601-609
- 32 T. Ståhlberg, J. M. Woodley, A. Riisager, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 291-295
- 33 D. Yu, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Case Studies in Environmental Medicine (CSEM), *Ethylene Glycol and Propylene Glycol Toxicity*, 2007, 1-65
- 34 H. S. El Khadem, S. Ennifar, H. S. Isbell, *Carbohydr. Res.*, 1987, **169**, 13-21
- 35 S. Hu, Z. Zhang, J. Song, X. Zhou, B. Han, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1746-1749
- 36 J. A. Rendleman, J. E. Hodge, *Carbohydr. Res.*, 1975, **44**, 155-167
- 37 A. J. Shaw, G. T. Tsao, *Carbohydr. Res.*, 1978, **60**, 327-335
- 38 D. Ekeberg, S. Morgenlie, Y. Stenstrom, *Carbohydr. Res.*, 2002, **337**, 779-786
- 39 J. Lu, Y. Yan, Y. Zhang, Y. Tang, *RSC. Adv.*, 2012, **2**, 7652-7655
- 40 K. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1849-1853
- 41 Y. Yang, C. Hu, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2012, **14**, 509-513
- 42 Y. Yang, C. Hu, M. M. Abu-Omar, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **376**, 98-102
- 43 Y. J. Pagan-Torres, T. Wang, J. M. Gallo, B. H. Shanks, J. A. Dumesic, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 930-934

Chapitre IV : Conversion directe de la cellulose en HMF dans un milieu contenant du DMSO

Chapitre IV : Conversion directe de la cellulose en HMF dans un milieu contenant du DMSO

Introduction

Bien que des rendements élevés en HMF aient été atteints à partir du D-fructose et du D-glucose, la conversion directe de la cellulose en HMF serait, industriellement, plus intéressante et plus économiquement viable. Cependant, à cause du caractère récalcitrant de la cellulose et du nombre important de réactions secondaires se produisant lors de la synthèse du HMF à partir de cellulose,¹ la mise en place d'un procédé one-pot constitue un réel défi. La dépolymérisation de la cellulose, permettant d'obtenir les monomères de D-glucose, est l'étape déterminante pour sa conversion. Toutefois, cette étape est rendue difficile à cause de la non-solubilité de la cellulose dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, empêchant ainsi les réactifs d'agir par manque d'accessibilité. Comme vu dans le chapitre I, la majeure partie des procédés convertissant efficacement la cellulose en HMF emploient des liquides ioniques. Nous pouvons rappeler, notamment, les résultats de Zhang où 55 % de rendement sont obtenus dans le chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium avec $\text{CuCl}_2/\text{CrCl}_2$,² et ceux de Yu où 62 % de rendement sont fournis dans le chlorure 1-butyl-3-méthylimidazolium avec $\text{CrCl}_3/\text{LiCl}$.³ Malgré ces résultats, le coût élevé des liquides ioniques, la forte consommation d'énergie dans le processus de séparation du HMF et la toxicité des catalyseurs (à base de chrome en général) rendent le processus inapplicable pour l'industrialisation.

L'utilisation de solvants organiques serait plus intéressante d'un point de vue économique car ils sont en général moins onéreux et plus facilement recyclables. Le but de la présente étude est donc de rechercher un système non toxique, peu onéreux, facile à mettre en place, permettant de solubiliser la cellulose et de la convertir efficacement en HMF.

Après quelques essais préliminaires sur la conversion de la cellulose dans du DMSO et quelques rappels bibliographiques sur la solubilisation de la cellulose dans des milieux contenant des solvants organiques, nous établirons un procédé permettant, de solubiliser et de convertir efficacement la cellulose.

IV. 1. Etude préliminaire sur la conversion de la cellulose dans le DMSO

Suite à l'efficacité de production du HMF, à partir de D-fructose et de D-glucose dans le DMSO, un essai préliminaire sur la conversion de la cellulose en HMF, a été opéré dans ce même solvant. Le choix du catalyseur et des conditions opératoires de cet essai ont été motivés par des travaux décrits dans la littérature.⁴ La suspension de cellulose dans le DMSO, en présence d' AlCl_3 comme catalyseur, conduit au HMF avec un rendement atteignant seulement 1 %, après 5 h à 150 °C (cf. Figure IV.1). L'insolubilité de la cellulose dans ce milieu réactionnel semble être responsable de cette faible conversion en HMF.

Pour analyser cette hypothèse, la même réaction est réalisée avec l'amidon comme substrat. Ce dernier est un biopolymère végétal répandu dans de nombreuses variétés botaniques composé principalement de deux polymères : l'amylose et l'amylopectine (cf. Figure IV.2). L'amidon de blé utilisé dans cette étude est composé de 75 % d'amylopectine et de 25 % d'amylose. Sa structure est amorphe et la présence d'amylopectine confère à ce dernier une structure ramifiée tandis que la cellulose a une structure cristalline et linéaire. Ainsi, ces deux polysaccharides ont des propriétés physico-chimiques différentes. Une des propriétés intéressantes de l'amidon est sa solubilité dans le DMSO à 150 °C. Plus de 30 % de rendement en HMF sont atteints à partir de l'amidon solubilisé dans le DMSO après 3,5 h à 150 °C (cf. Figure IV.1). La différence de solubilisation des deux substrats influe donc sur l'efficacité de leur conversion.

Afin de transformer la cellulose en HMF, dans un milieu contenant du DMSO, il devient nécessaire de rechercher les formulations à base de ce solvant organique qui permettraient une solubilisation efficace.

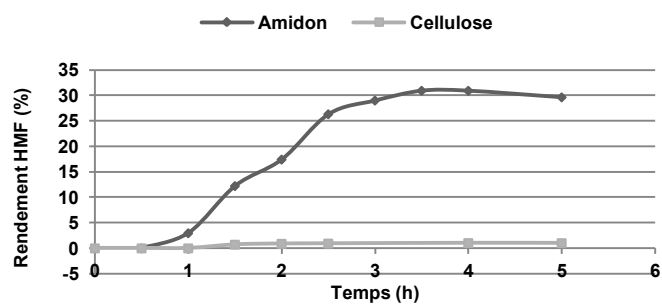


Figure IV.1. Production de HMF à partir d'amidon et de cellulose dans le DMSO. Conditions de réaction : substrat (6 wt%) dans le DMSO, AlCl_3 (10 mol% / substrat), 150 °C.

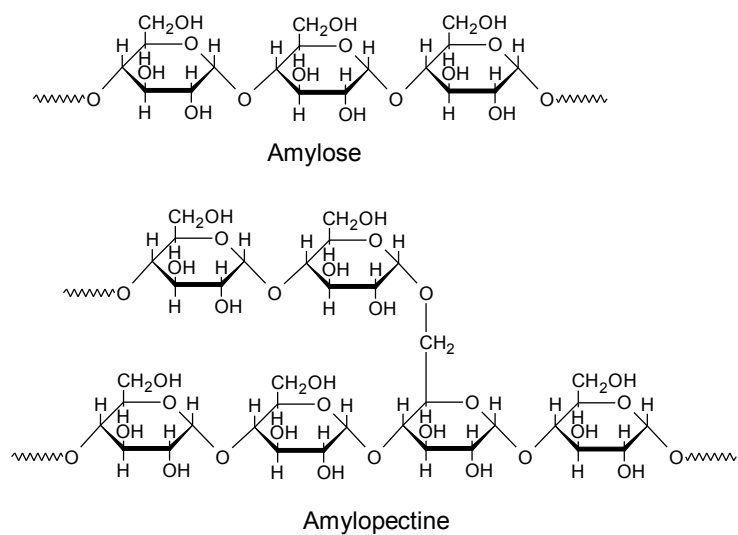


Figure IV.2. Structure des deux polysaccharides composant l'amidon.

IV. 2. Etude bibliographique sur des milieux contenant des solvants organiques permettant de solubiliser la cellulose

Comme nous l'avons dit précédemment, les systèmes les plus utilisés, permettant de solubiliser la cellulose, sont les liquides ioniques. Or, en raison de l'effet stabilisant du liquide ionique sur le HMF, il est difficile d'extraire ce composé du milieu. Les liquides ioniques ont une pression de vapeur quasiment nulle, ce qui ne permet pas de les éliminer par évaporation. Aussi, la seule méthode adéquate pour extraire le HMF d'un tel milieu est l'extraction liquide-liquide. Cependant, cette méthode requiert l'utilisation de gros volumes de solvants d'extraction et ne permet souvent pas un recyclage efficace du liquide ionique, ce qui contribue à élever le coût de revient du procédé.

La recherche de milieux peu onéreux et non toxiques pour solubiliser la cellulose est un sujet important pour favoriser l'émergence des procédés industriels à base de cellulose. Depuis plusieurs années, les sels de choline ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leur non toxicité, de leur biodégradabilité et de leur disponibilité.⁵ Jérôme et son équipe ont utilisé de l'acétate de choline (ChOAc) en association avec un sel d'ammonium pour solubiliser efficacement la cellulose.⁶ De 2 à 6 wt% de cellulose ont ainsi été solubilisés dans ChOAc/[TBMA]Cl (9/1 w/w) en seulement 5 à 10 min à 110 °C. Ce système peut avantageusement remplacer les systèmes à base d'imidazolium classique tels que [BMIM]Cl ou [EMIM]Cl car, à titre de comparaison, il faut 8 h à 130 °C pour que 4 wt% de cellulose soit solubilisée dans [BMIM]Cl.⁷ Après dissolution, la cellulose peut être facilement récupérée par précipitation, grâce à l'ajout d'éthanol. Le degré de polymérisation de la cellulose ne semble pas être modifié lors de la solubilisation et de la récupération. De plus, le milieu à base de choline et de sel d'ammonium peut également être réutilisé. Ce système semble ainsi très intéressant, grâce à son taux de dissolution supérieur aux liquides ioniques à base d'imidazolium, sa faible empreinte écologique et économique, sa disponibilité à grande échelle et son recyclage efficace.

L'utilisation d'un solvant organique peut également être intéressante d'un point de vue économique. Cependant, comme nous l'avons déjà dit, la cellulose n'est pas soluble dans la plupart des solvants organiques. Dans la littérature, un procédé breveté (US4597798) solubilise la cellulose dans un milieu composé d'un solvant organique et d'un sel d'ammonium.⁸ Cette méthode permet une dissolution de la cellulose, sans modification chimique et sans changement de son degré de polymérisation. Ce procédé est peu onéreux,

non toxique, facile à mettre en place. Dans les solvants organiques testés, le DMSO s'est montré particulièrement efficace, d'où l'intérêt d'une telle technologie pour notre étude. Une étude, plus récente, a montré, qu'un système composé de fluorure de tétra-*n*-butylammonium (TBAF) et de DMSO pouvait également dissoudre efficacement la cellulose⁹

Il est intéressant de remarquer que les sels d'ammonium et le chlorure de choline, décrits précédemment, ont été utilisés pour la production de HMF et se sont montrés efficaces à partir du D-fructose ou du D-glucose :

- 81 et 84 % de rendement à partir de D-fructose respectivement en 70 minutes à 120 °C dans le chlorure de tétraéthyl-ammonium (TEACl)¹⁰ et en 60 minutes à 130 °C dans un milieu contenant du chlorure de choline.¹¹
- 74 % de rendement à partir de D-glucose en 30 minutes à 120 °C dans TEACl en présence de CrCl₃, 6 H₂O et B(OH)₃.¹²

De plus, des milieux à base de DMSO ont également converti efficacement le D-glucose en présence de catalyseurs métalliques chlorés et de sels d'ammonium : 55 % de rendement avec CrCl₂-TEACl en 1 h à 120 °C¹³ et 69 % avec SnCl₄-bromure de tétraéthyl-ammonium (TBABr) en 2 h à 100 °C.¹⁴

Nous allons donc rechercher un couple DMSO/sel d'ammonium quaternaire permettant de solubiliser rapidement et en grande quantité la cellulose, afin de la convertir efficacement.

IV. 3. Etude de la conversion de la cellulose dans un milieu réactionnel à base de DMSO

IV. 3. 1. Etude de la solubilisation de la cellulose dans un milieu contenant du DMSO

D'après le brevet évoqué précédemment,⁸ la combinaison du TEACl avec le DMSO, dans les proportions 45/55 (w/w) TEACl : DMSO, s'est montrée particulièrement efficace pour dissoudre la cellulose à hauteur de 6 wt% à 100 °C en 60 minutes. Malgré l'utilisation d'un sel d'ammonium commercial, nous n'avons pas réussi à avoir un mélange homogène après ajout du TEACl dans le DMSO dans les mêmes proportions. La solubilisation de la cellulose n'a ainsi pas pu être testée dans ce mélange. Nous avons alors décidé de commencer notre étude en testant la solubilisation de différents sels d'ammonium quaternaire dans le DMSO. Enfin, la solubilisation de la cellulose dans ces différents milieux sera étudiée.

La concentration maximale du sel d'ammonium quaternaire solubilisé dans le DMSO sera dans un premier temps déterminée en précisant la température requise pour atteindre ce maximum. Les différents sels d'ammonium quaternaires utilisés sont représentés sur la Figure IV.3.

La cellulose sera ensuite ajoutée au milieu. L'ajout de cellulose dans le milieu sera fait de manière progressive afin de déterminer la concentration maximale de cellulose solubilisée. La concentration massique minimale de cellulose testée dans les différents milieux sera de 1 wt% soit 0,025 g de cellulose pour 25 g de milieu. Puis, cette quantité sera doublé, triplé et ainsi de suite jusqu'à la limite de solubilisation de la cellulose. Une fois cette limite déterminée, l'ajout de la cellulose d'un seul tenant sera également testé.

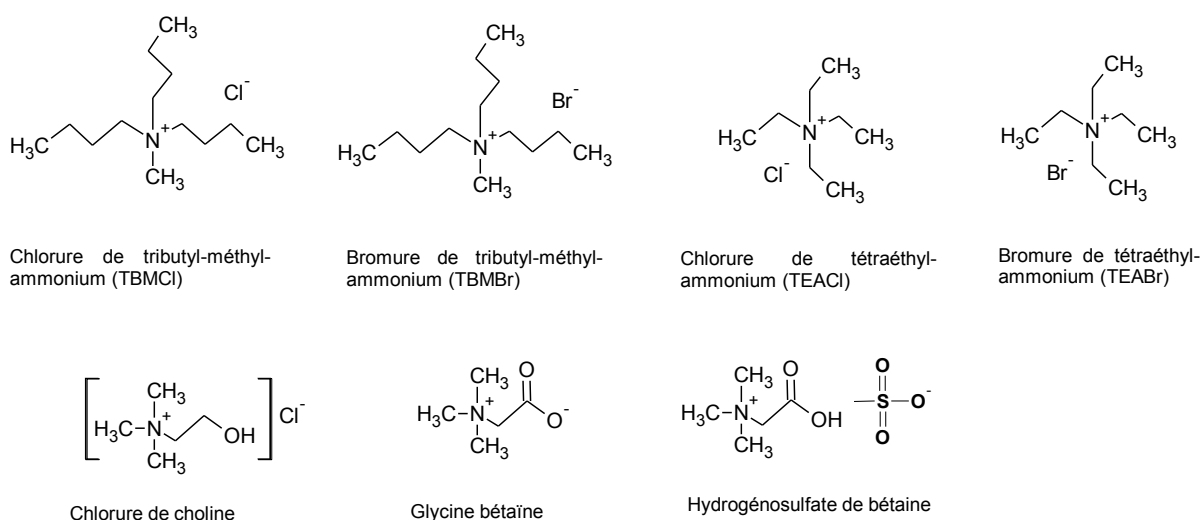


Figure IV. 3. Différents sels d'ammonium quaternaires utilisés dans cette étude.

IV. 3.1.1. Solubilisation des sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO

La concentration maximale des différents sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO a été déterminée ainsi que la température requise pour atteindre ce maximum (cf. Tableau IV.1). Les chlorure et bromure de tributyl-méthyl-ammonium sont les deux sels les plus solubles dans le DMSO : une concentration maximale de 90 wt% dans le mélange est atteinte à une température n'excédant pas 85 °C (cf. Tableau IV.1, entrées 1 et 2). Quant aux autres sels, des températures supérieures ou égales à 100 °C ont été nécessaires pour solubiliser au maximum 40 wt% de sel dans le mélange (cf. Tableau IV.1, entrées 3 à 7). Seule la glycine bêtaïne n'a été solubilisée qu'à hauteur de 30 wt% (cf. Tableau IV.1, entrée 6). Nous pouvons remarquer que, parmi les milieux dont la mesure du pH a été possible, seul l'ajout de chlorure de choline dans le DMSO a rendu la solution plus basique. Les ajouts des chlorure ou bromure de tributyl-méthyl-ammonium et de chlorure de tétraéthyl-ammonium n'ont pas modifié le pH des solutions. Bien qu'aucun ajout d'eau n'ait été réalisé dans le mélange DMSO/sel d'ammonium, une certaine quantité d'eau, variable en fonction du sel d'ammonium, a pu être dosée dans les différents milieux. Le pourcentage plus élevé d'eau dans les chlorure et bromure de tributyl-méthyl-ammonium pourrait être responsable de la plus grande quantité de ces sels soluble dans le DMSO.

Tableau IV.1. Solubilisation de différents sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO.^a

Entrée	Sel d'ammonium quaternaire	Concentration maximale dissoute dans le mélange avec DMSO (wt%)	Température requise (°C)	pH du mélange ^b	% eau ^c
1	TBMCl	90	85	7,4	8,7
2	TBMBr	90	70	7,4	4,7
3	TEABr	40	145	nd ^d	nd
4	TEACl	40	100	7,5	2,2
5	Chlorure de choline	40	140	8,9	1,6
6	Glycine Bétaïne	30	150	nd	nd
7	Hydrogénosulfate de Bétaïne	40	150	nd	nd

^a Conditions : Ajout de portions de sels d'ammonium quaternaires dans le DMSO et chauffage du mélange sous un gradient de température jusqu'à solubilisation, ^b pH déterminé par dilution de 1 g d'une prise d'essai dans 10 g d'une solution composée d'un mélange eau / isopropanol (50/50 w/w); ^c Quantité d'eau déterminée par méthode de Karl Fischer, ^dnd : non déterminé

IV.3.1.2. Solubilisation de la cellulose dans les différents milieux

Malgré la concentration élevée de chlorure ou de bromure de tributyl-méthyl-ammonium dans le DMSO, aucune solubilisation de cellulose n'a été constatée dans les mélanges. Dans les autres mélanges moins concentrés en sel, seul le couple TEACl/DMSO a été efficace. La présence d'une chaîne alkyle plus longue, dans le cas des sels TBMCl et TBMBr, pourrait être responsable de la plus faible interaction de ces sels, vis-à-vis de la cellulose.¹⁵ Le TEACl s'est montré plus efficace que le TEAB, à cause sans doute de la meilleure capacité des ions chlorure à rompre les liaisons hydrogène.¹⁶ Malgré de bonnes solubilisations du chlorure de choline et des bétaïnes aux températures testées, aucune solubilisation de la cellulose n'a été constatée.

Dans le milieu TEACl/DMSO (40/60 w/w), la cellulose a été solubilisée à hauteur de 10 wt% par ajout progressif à une température de 140 °C alors qu'une quantité de cellulose, dont la concentration était de 6 wt%, a été solubilisée d'un seul tenant à une température de 125 °C (cf. Tableau IV.2, entrées 1 et 2). Ce milieu permet ainsi de solubiliser une quantité de cellulose plus importante et sur un temps plus court que le liquide ionique [BMIM]Cl⁷ (cf. Tableau IV.2, entrée 3). Malgré la nécessité d'une température élevée, comparé au milieu

TBAF/DMSO⁹ (cf. Tableau IV.2, entrées 1, 2 et 4), ce milieu dissout une plus grande quantité de cellulose. De plus, la solubilisation d'une même quantité de cellulose a été plus rapide dans TEACI/DMSO que dans le milieu composé de N₂₂₈Cl/DMA¹⁵ (cf. Tableau IV.2, entrées 2 et 5). Un seul milieu composé de ChOAc/[TBMA]Cl,⁶ décrit dans le Tableau IV.2, entrée 6, permet la solubilisation de la cellulose, à une température plus faible et en un temps plus court que TEACI/DMSO. Finalement, ce dernier permet de solubiliser la même quantité de cellulose que celle décrite dans le brevet⁸ en un temps plus court mais à une température plus élevée (cf. Tableau IV.2, entrée 1 et 7). L'utilisation d'une cellulose avec un degré de polymérisation (DP = 15000) supérieure à celle employée dans le brevet (DP = 900) doit induire cette différence.

Tableau IV.2. Solubilisation de la cellulose dans différents milieux.

Entrée	Milieu (w/w)	Cellulose (wt%)	Température (°C)	Temps (min)	Ref.
1 ^a	TEACI/DMSO (40/60)	6	125	15	ces travaux
2 ^b	TEACI/DMSO (40/60)	10	140	20	ces travaux
3	[BMIM]Cl	4	130	480	7
4	TBAF/DMSO (17/83)	2,5	TA ^c	15	9
5	N ₂₂₈ Cl/DMA (45/55)	10	120	120	15
6	ChOAc/[TBMA]Cl (85/15)	6	110	10	6
7	TEACI/DMSO (45/55)	6	100	60	8

^a Conditions : Ajout de la cellulose en une seule fois ; ^b Conditions : Ajout de 0,025 g en 0,025 g de cellulose dans 25 g de milieu ; ^c TA : température ambiante

De l'eau a été ajoutée au mélange TEACI/DMSO pour étudier son influence sur la solubilisation de la cellulose (cf. Tableau IV.3). L'ajout d'eau permet de dissoudre une quantité plus importante de sel d'ammonium. Plus le milieu est chargé en sel, jusqu'à une valeur maximale de 50 wt%, plus la cellulose est solubilisée rapidement. Cependant, plus le milieu est chargé en sel, plus la quantité d'eau doit être importante afin d'obtenir un milieu homogène. Par exemple, dans le cas où la concentration en TEACI dans le mélange était de 55 wt%, il faut un minimum de 3 wt% d'eau, afin d'obtenir un mélange homogène. Malgré l'homogénéité du mélange TEACI/DMSO/H₂O pour une concentration en TEACI de 55 wt% et une quantité d'eau comprise entre 3 et 5 wt%, la cellulose n'a pas été solubilisée (cf. Tableau IV.3, entrées 14 à 16). Les auteurs du brevet ont également remarqué que l'ajout d'eau permettait d'augmenter la miscibilité du sel dans le DMSO. Toutefois, la cellulose n'a

alors pu être solubilisée qu'en présence d'une quantité d'eau en solution inférieure à 4 wt% et ceci même pour une concentration en TEACI de 45 wt%. La quantité d'eau présente initialement dans le sel n'est pas précisée dans le brevet, ce qui pourrait induire les différences observées avec notre étude.

Tableau IV.3. Influence de l'eau sur la solubilisation de la cellulose dans le mélange TEACI/DMSO.^a

Entrée	Conc. TEACI (wt%)	Quantité d'eau en solution (wt%)	Cellulose dissoute ?	Temps de dissolution (min)
1	40	2	Oui	15
2	40	3	Oui	15
3	40	4	Oui	15
4	40	5	Oui	15
5	45	2	Oui	10
6	45	3	Oui	10
7	45	4	Oui	10
8	45	5	Oui	10
9	50	2	Oui	5
10	50	3	Oui	5
11	50	4	Oui	5
12	50	5	Oui	5
13 ^b	55	2	Non	-
14	55	3	Non	-
15	55	4	Non	-
16	55	5	Non	-

^a Conditions : Solubilisation du mélange TEACI/DMSO/H₂O à 125 °C puis ajout de cellulose (6 wt%) à 125 °C ;

^b La mélange TEACI/DMSO/H₂O n'est pas homogène avant l'ajout de cellulose

Le but de notre étude est de convertir la cellulose dans un milieu contenant majoritairement du DMSO. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser le mélange TEACI/DMSO permettant de solubiliser la cellulose avec la plus faible concentration en TEACI *i.e.* TEACI/DMSO 40/60 w/w.

IV. 3. 2. Etude de la conversion de la cellulose solubilisée dans un milieu contenant du DMSO et du chlorure de tétraéthyl-ammonium (TEACI)

IV. 3. 2. 1. Effet de la température et du temps de réaction

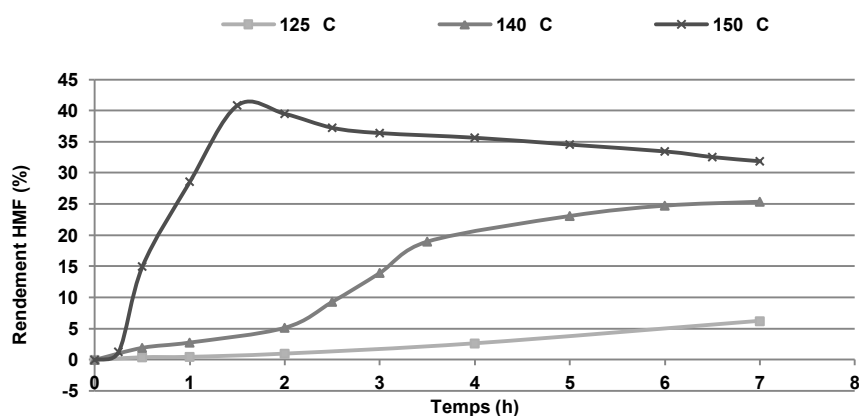


Figure IV.4. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose sous différentes températures. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/ DMSO (40/60 w/w), AlCl_3 (10 mol%/cellulose).

L'étude de la conversion de la cellulose dans le mélange TEACI/DMSO (40/60 w/w) a été étudiée en présence du catalyseur AlCl_3 utilisé précédemment dans le DMSO. La cellulose ainsi que le catalyseur sont ajoutés au mélange après solubilisation du sel dans le DMSO. Le temps de latence, correspond au temps nécessaire pour solubiliser la cellulose dans le milieu. La Figure IV.4 montre l'effet de la température de réaction sur le rendement en HMF. La température affecte considérablement la conversion de la cellulose. A 125 °C, la réaction est très lente et le rendement en HMF n'est que de 6 % en 7 h. A 140 °C, le rendement en HMF atteint 25 % en 7 h. La vitesse de réaction est nettement accélérée à 150 °C avec un rendement de 41 % en seulement 1 h 30. Cependant, lorsque la réaction est prolongée, le rendement diminue ce qui signifie que le HMF se dégrade. Une température supérieure à 150 °C n'a pas été testée, par crainte d'une forte production de produits secondaires.¹⁷ La coloration noire du milieu, au cours de la réaction, ainsi que la précipitation de solides noirs, lors de l'ajout d'eau, suggèrent la présence d'humines comme cela est le cas en général lors de la production de HMF dans le DMSO. L'analyse du pH du milieu a ensuite permis de mettre en évidence la présence de composés acides (pH = 3,9 alors qu'il est de 7,5 en début de

réaction). L'acide lévulinique (LA) a été dosé par analyse CPG. Le furfural a également été détecté. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Tao qui ont montré que le HMF pouvait être transformé en acides lévulinique et formique, et en furfural, en présence de catalyseurs chlorés.¹⁸ De plus, du 2,5-diformylfurane (DFF) a également été détecté. Les cinétiques de formation de ces différents produits sont représentées sur la Figure IV.5. La production des trois composés (LA, furfural et DFF) augmente après 1 h 30 de réaction, ce qui tend à penser qu'ils se formeraient à partir du HMF. Toutefois, il est intéressant de remarquer que la quantité de ces composés semble atteindre un maximum après 5 h de réaction alors que le HMF continue à être dégradé.

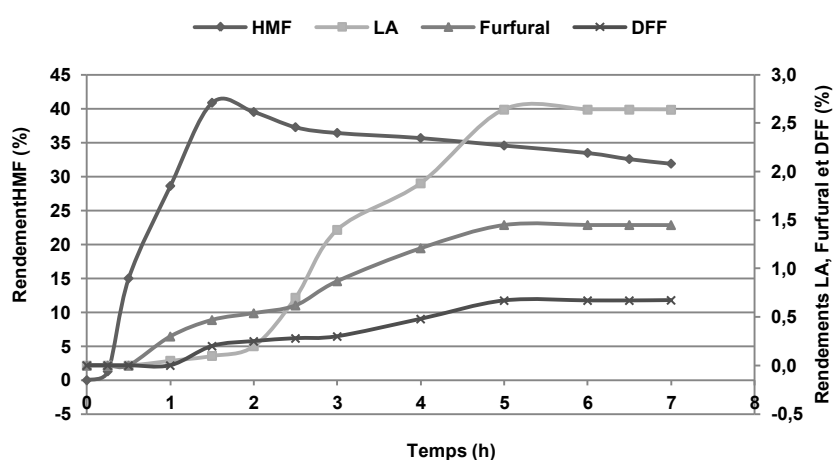


Figure IV.5. Cinétiques de formation du HMF, de l'acide lévulinique (LA), du furfural et du 2,5-diformylfurane (DFF) à partir de cellulose. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACl/DMSO (40/60 w/w), AlCl_3 (10 mol%/cellulose), 150 °C.

La stabilité du HMF dans le milieu a ensuite été étudiée en présence et en absence de catalyseur (cf. Figure IV.6). Il est intéressant de remarquer que le catalyseur n'a pas d'influence sur la stabilité du HMF. Dans les deux cas, le HMF se dégrade rapidement (autour de 20 % de perte du HMF initialement introduit) puis cette dégradation évolue lentement. Le pourcentage de dégradation du HMF après 7 h de réaction est proche de 30 %. Etant donné la stabilité du HMF dans le DMSO, cette dégradation doit provenir de la présence du sel d'ammonium. En raison de la température de fusion élevée du TEACl utilisé, la stabilité du HMF dans le sel, sans DMSO, n'a pu être étudiée. L'analyse, en fin de réaction, a mis en évidence la présence de DFF (1 % de rendement ou un ratio molaire DFF/HMF de 5 %). La quantité de DFF dosée ne correspondant pas à la totalité de HMF dégradé, cela signifie qu'il

existe d'autres produits secondaires. Or, la concentration en HMF dans le milieu (5 wt%) pourrait favoriser les réactions de condensation, conduisant à la formation d'humines.¹⁹

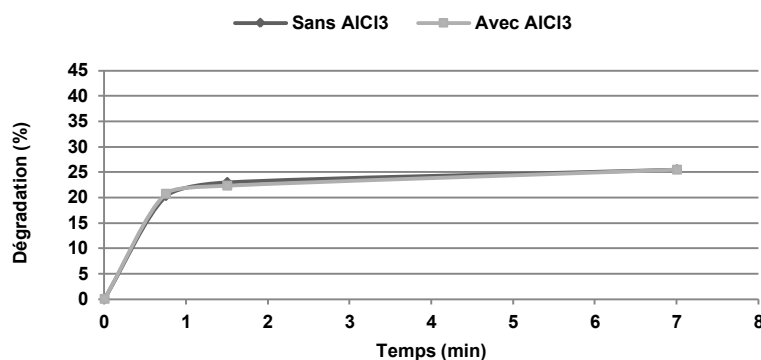


Figure IV.6. Etude de stabilité du HMF dans le mélange TEACI/DMSO à 150 °C en présence et en absence de catalyseur (AlCl₃). Conditions de réaction : HMF (4,7 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (0 ou 10 mol%/HMF), 150 °C

A notre connaissance, aucune publication ne relate l'obtention de DFF à partir de cellulose sans agent oxydant. L'oxydation d'un alcool primaire ou secondaire en un aldéhyde ou en une cétone dans le DMSO est cependant connue.²⁰ Il s'agit notamment de l'oxydation de Swern qui est réalisée dans un milieu contenant du DMSO, du chlorure d'oxalyle et de la triéthylamine. Morikawa et son équipe ont utilisé cette technologie pour oxyder le HMF.²¹ D'autres systèmes, dans le DMSO, ont été développés en présence d'oxydants tels que K₂Cr₂O₃²² ou par catalyse.^{23,24} Un procédé oxydant, grâce à l'oxygène moléculaire de l'air, en présence de catalyseur à base de vanadium s'est montré particulièrement efficace pour obtenir de bons rendements directement à partir du D-fructose (45 % dans un système one-pot, en deux étapes).²⁵ D'autres équipes ont utilisé du DMSO 'activé' par une espèce électrophile afin d'oxyder le HMF obtenu à partir de D-fructose où le rendement en DFF atteint 76 %.²⁶ Enfin, dans ses travaux de thèse, C. Laugel a montré l'oxydation quantitative du HMF en DFF dans le DMSO en présence d'une quantité catalytique de HBr ou de NABr.²⁷ Cette méthode a fait l'objet d'une demande de brevet de la part de la société ARD.²⁸

Plusieurs hypothèses peuvent ainsi être formulées au sujet de la formation de DFF dans le milieu réactionnel :

- Le DMSO pourrait réagir avec le sel d'ammonium pour former une espèce active dont le caractère électrophile serait accru. L'atome d'oxygène de l'alcool du HMF

pourrait ainsi réagir avec le soufre pour donner le DFF par oxydation. Un mécanisme réactionnel est proposé sur le Schéma IV.1.

- Les espèces acides présentes dans le milieu pourraient induire cette oxydation du HMF ; elles pourraient provenir de diverses origines : du catalyseur métallique, du sel d'ammonium, de la dégradation thermique du DMSO²⁷ ou de la dégradation thermique des sucres.

L'hydrolyse d' AlCl_3 libère des protons²⁹ selon l'équation 1 et ces derniers peuvent catalyser des réactions de déshydratation ou d'hydratation conduisant à la formation de HMF ou d'acide lévulinique ou d'acide formique mais pourrait également favoriser l'oxydation du HMF en DFF. Un mécanisme a été proposé pour la formation de DFF dans le DMSO en présence d'un acide fort (HX) via la formation d'un intermédiaire halogéné.²⁷

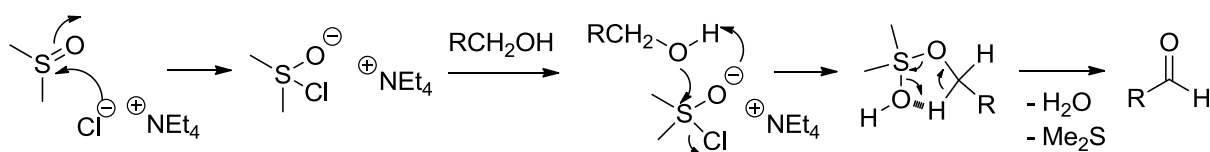
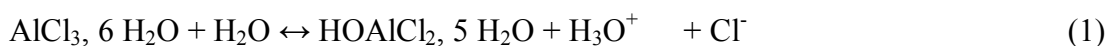


Schéma IV.1. Proposition de mécanisme d'oxydation d'un alcool secondaire en aldéhyde à l'aide d'un DMSO activé par un sel d'ammonium quaternaire.

Nous avons remarqué auparavant que la formation de DFF pourrait être inhibée après un certain temps de réaction. Malgré la dégradation possible du DFF dans le milieu, cette inhibition pourrait être également due à un empoisonnement du catalyseur qui empêcherait la libération d'espèces acides. Nous avons alors ajouté des espèces acides (AlCl_3 et HCl) en cours de réaction, afin de déterminer leur effet sur la formation de DFF (cf. Figure IV.7). Seul l'ajout d'un acide fort (HCl), après 1 h 30 de réaction, a permis d'améliorer le rendement en DFF. Les espèces acides générées par le catalyseur ne suffisent donc pas à oxyder le HMF en DFF. L'apport d'autres espèces acides est ainsi nécessaire.

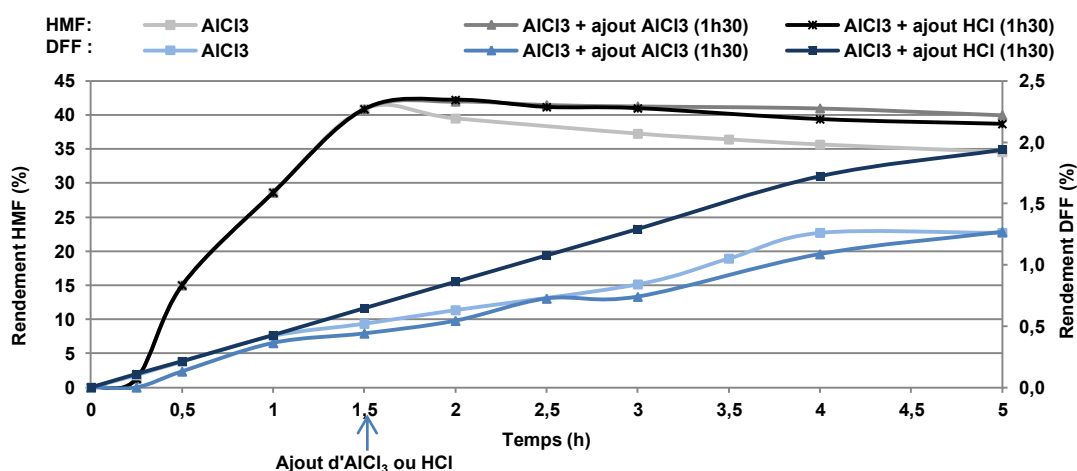


Figure IV.7. Cinétiques de formation du HMF et du DFF en présence d'AlCl₃ et avec ajout ou non d'AlCl₃ ou HCl en cours de réaction. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (10 mol%/cellulose), 150 °C. Après 1 h 30 de réaction, ajout d'AlCl₃ (10 mol%) ou HCl (25 mol%).

IV. 3. 2. 2. Effet du catalyseur sur la production de HMF à partir de cellulose

Différents catalyseurs chlorés ont ensuite été testés pour convertir la cellulose (cf. Figure IV.8). Étonnamment, avec CrCl₂ et CrCl₃ qui, d'après la littérature, seraient les plus efficaces, la cellulose est convertie beaucoup plus lentement qu'avec AlCl₃. Le rendement maximal est inférieur à celui atteint en présence d'AlCl₃, même après un temps prolongé (cf. Figure IV.9). L'analyse des mélanges finaux met en évidence la présence d'acide lévulinique, ce qui suggère une dégradation du HMF formé (cf. Tableau IV.4, entrées 1 et 2). La formation de DFF est du même ordre de grandeur qu'avec AlCl₃. Avec FeCl₃ et SnCl₄, la cellulose est rapidement convertie en HMF, mais les rendements maximaux respectivement de 12 et 25 % sont inférieurs à celui obtenu en présence d'AlCl₃. Le rendement maximal est atteint après 2 h de réaction, puis il diminue. Alors que de faibles productions de DFF et d'acide lévulinique sont détectées avec SnCl₄, l'analyse du mélange obtenu avec FeCl₃ met en évidence la présence de DFF et de LA en quantités supérieures à celles observées avec AlCl₃. Des ratios molaires de 41 % et de 83 % respectivement en DFF et en LA par rapport au HMF formé sont ainsi obtenus (cf. Tableau IV.4, entrée 4). FeCl₃ semble ainsi favoriser l'oxydation du HMF en DFF mais également son hydratation en LA. Ceci est en accord avec les travaux de Zhuang et son équipe qui avaient montré l'efficacité des chlorures métalliques pour la production de LA à partir de cellulose.³⁰

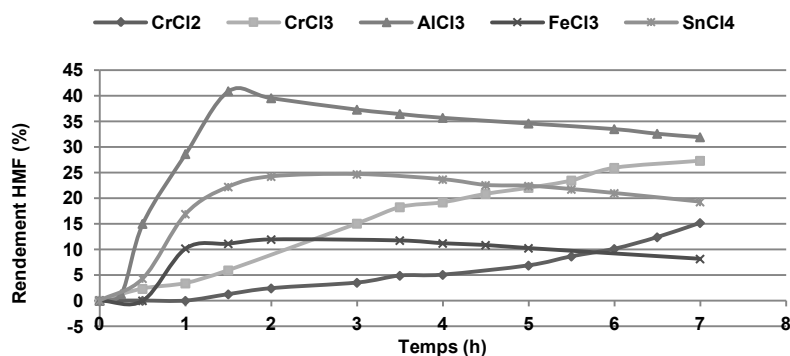


Figure IV.8. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différents catalyseurs chlorés. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), catalyseur (10 mol%/ cellulose), 150°C.

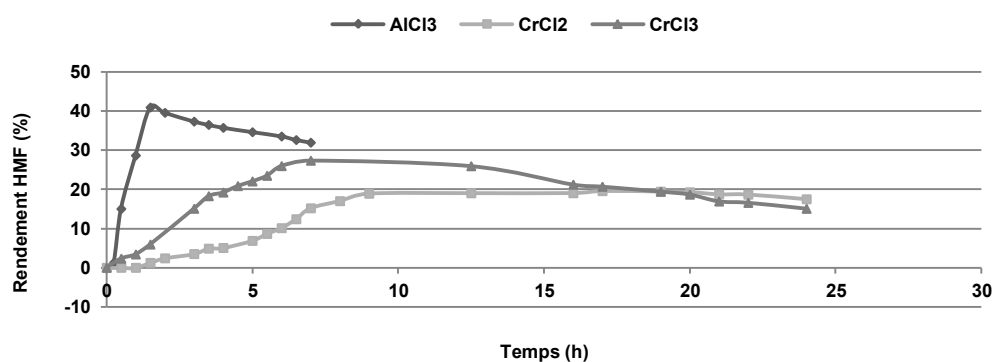


Figure IV.9. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de CrCl₂ et CrCl₃ sur un temps plus long et comparaison à la cinétique dans TEACI/DMSO en présence d'AlCl₃. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), catalyseur (10 mol%/cellulose), 150°C.

Tableau IV.4. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs.^a

Entrée	Catalyseur	Rdt	Rdt	Ratio molaire	Rdt	Ratio molaire
		HMF (%)	DFP (%)	DFP/ HMF (%)	LA (%)	LA/HMF (%)
1	CrCl ₂	15	0,6	7	4	40
2	CrCl ₃	26	1	7	7	41
3	AlCl ₃	32	1	6	1,5	7
4	FeCl ₃	8	2	41	5	83
5	SnCl ₄	19	0,8	6	1	7

^a Conditions de réaction : Cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), catalyseur (10 mol%/cellulose), 150 °C, 7 h.

Parmi les chlorures métalliques testés en tant que catalyseur, AlCl_3 s'est avéré être le plus efficace pour la production de HMF à partir de cellulose. Par conséquent, il a été retenu pour la suite de l'étude.

IV. 3. 2. 3. Etude de différentes conditions réactionnelles sur la production de HMF à partir de cellulose en présence d' AlCl_3

IV. 3. 2. 3. 1. Effet de la quantité d'eau

La présence d'eau jusqu'à 3 wt% n'a pas de réel impact sur la conversion de la cellulose en HMF (cf. Figure IV.10). Le rendement maximal en présence de 3 wt% est de 42 % en 1 h 30. Ce résultat est intéressant car cela suggère que le milieu peut contenir un peu d'eau sans avoir d'effet négatif sur la conversion de la cellulose en HMF. En revanche, en présence de 5 wt% d'eau, le rendement maximal n'est que de 30 % et cette valeur diminue rapidement, lors du prolongement de la réaction. Alors que les quantités de LA dosées dans les réactions contenant de 0 à 3 wt% d'eau étaient similaires (environ 2 % de rendement), la quantité de LA formé en présence de 5 wt% d'eau a atteint un rendement de 4 %, d'où la diminution de la production du HMF (cf. Tableau IV.5, entrée 4). La production de DFF ne semble cependant pas dépendante de la quantité d'eau présente dans le milieu car les rendements des différentes expériences sont équivalents (cf. Tableau IV.5).

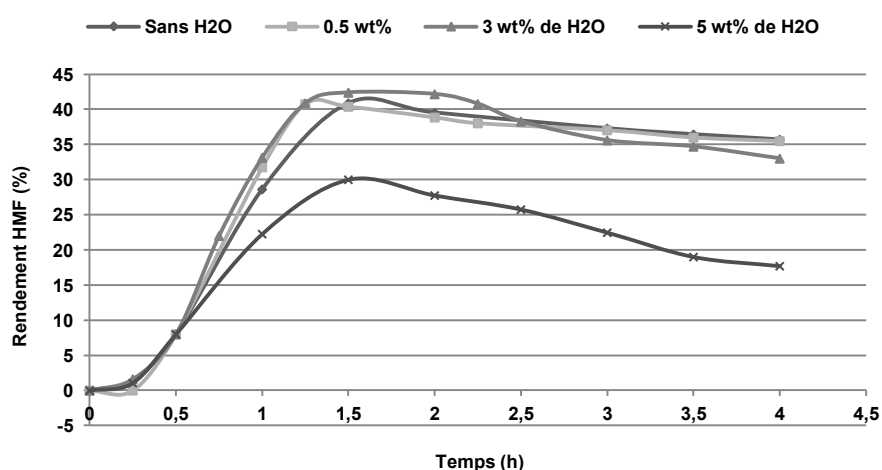


Figure IV.10. Cinétique de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différentes quantités d'eau. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl_3 (10 mol%/cellulose), H_2O (0 ; 0.5 ; 3 ou 5 wt%), 150 °C.

Tableau IV.5. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différentes quantités d'eau.^a

Entrée	Quantité d'eau (wt%)	Rdt DFF (%)	Ratio molaire DFF/HMF (%)	Rdt LA (%)	Ratio molaire LA/HMF (%)
1	0	2	6	2	7
2	0,5	2	6	2	7
3	3	2	6	2	7
4	5	1	4	4	16

^a Conditions de réaction : Cellulose (6 wt%), TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (10 mol%/cellulose), H₂O (0 ; 0,5 ; 3 ou 5 wt%), 150 °C, 3 h 30.

IV. 3. 2. 3. 2. Effet de la concentration en catalyseur

Différentes quantités de catalyseur ont été testées, en présence de 3 wt% d'eau (cf. Figure IV.11). Bien que la vitesse initiale de conversion de la cellulose, en présence de 10 mol% de catalyseur soit plus rapide qu'en présence de 5 mol%, le rendement en HMF, en 2 h 30, a atteint la même valeur. Les quantités de DFF et de LA dans les mélanges finaux sont les mêmes avec ces deux quantités de catalyseur (cf. Tableau IV.6, entrées 3 et 4). Malgré la meilleure réactivité en présence d'une quantité de catalyseur plus importante, la faible stabilité du HMF semble limiter sa production. Cependant, l'ajout d'une quantité de catalyseur de 10 mol% permet une production rapide de HMF (1 h 30 suffit). De plus, avec 10 mol%, la période de latence est réduite, ce qui signifie que cette période ne correspondrait pas forcément à la simple solubilisation de la cellulose. En revanche, avec 2,5 mol% de catalyseur, la production en HMF cesse après 1 h et le rendement n'atteint que 20 %. Un empoisonnement du catalyseur pourrait être responsable de rapide inactivité. Etant donné la plus faible formation de HMF, les quantités de DFF et de LA sont également moindres (cf. Tableau IV.6, entrée 2). Une quantité inférieure de catalyseur (1 mol%) ne conduit à aucune trace de HMF, de DFF ou de LA (cf. Tableau IV.5, entrée 1).

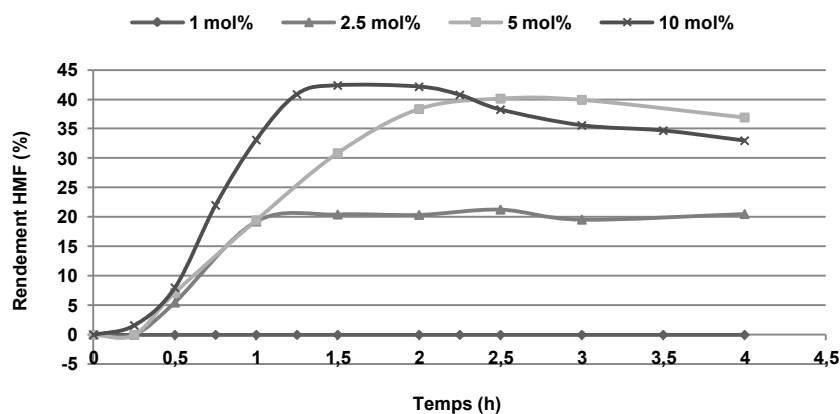


Figure IV.11. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose dans TEACI/DMSO en présence de différentes quantités d'AlCl₃. Conditions de réaction : cellulose (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (1 ; 2,5 ; 5 ou 10 mol%/cellulose), H₂O (3 wt%), 150°C.

Tableau IV.6. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de la cellulose en présence de différentes quantités d'AlCl₃.^a

Entrée	Quantité catalyseur (mol%)	Rdt DFF (%)	Ratio molaire DFF/HMF (%)	Rdt LA (%)	Ratio molaire LA/HMF (%)
1	1	nd	nd	nd	nd
2	2,5	1	5	1	4
3	5	2	6	2	6
4	10	2	6	2	6

^a Conditions de réaction : Cellulose (6 wt%), TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (1 ; 2,5 ; 5 ou 10 mol%/cellulose), H₂O (3 wt%), 150 °C, 4 h.

IV. 3. 2. 3. 3. Effet de la concentration initiale de cellulose

Comme attendu, une augmentation de cette concentration (10 wt%) a entraîné une diminution du rendement en HMF (cf. Figure IV.12). Cependant, des concentrations plus faibles en cellulose n'ont pas permis d'augmenter le rendement en HMF. Plus la concentration en cellulose est faible, plus le rendement en LA augmente (cf. Tableau IV.7). Le HMF semble ainsi être dégradé en LA, lorsque sa concentration dans le milieu est plus faible. Un prolongement de la réaction, jusqu'à 15 h, est réalisé à partir des milieux contenant 1 et 2 wt% de cellulose. Toutefois, malgré une cinétique lente, le rendement en HMF ne dépasse pas respectivement 10 et 20 % (cf. Figure IV.13).

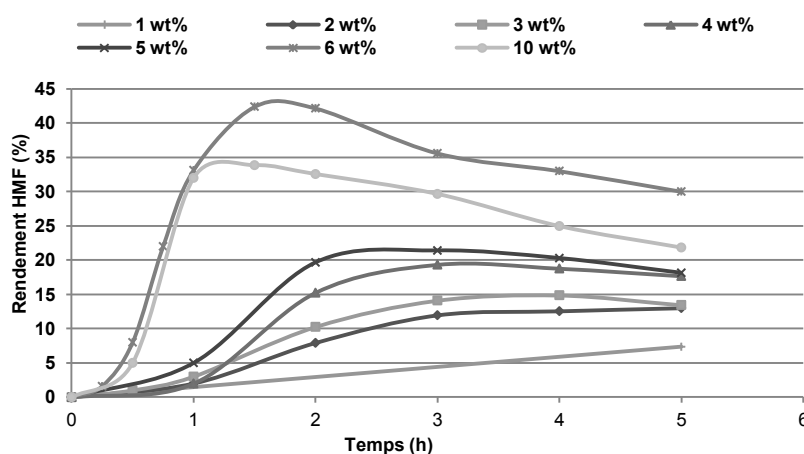


Figure IV.12. Cinétiques de formation du HMF à partir de différentes quantités de cellulose dissoutes dans TEACI/DMSO. Conditions de réaction : cellulose (1 à 10 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl_3 (10 mol%/cellulose), H_2O (3 wt%) 150 °C

Tableau IV.7. Analyse des milieux réactionnels finaux de la conversion de différentes concentrations de cellulose dans TEACI/DMSO.^a

Entrée	Quantité de cellulose (wt%)	Rdt DFF/cellulose (%)	Rdt LA/cellulose (%)
1	1	0	8
2	2	0,5	5
3	3	0,5	5
4	4	1	3
5	5	1	3
6	6	2	2
10	10	1,5	1

^a Conditions de réaction : cellulose (1 à 10 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w), AlCl_3 (10 mol%/cellulose), 150 °C, 5 h.

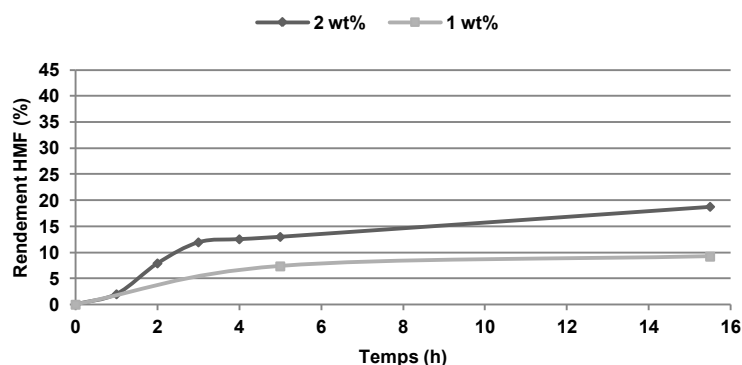


Figure IV.13. Cinétiques de formation du HMF à partir de cellulose à 1 et 2 wt% dans TEACl/DMSO. Conditions de réaction : cellulose (1 ou 2 wt%) dans TEACl/DMSO (40/60 w/w), AlCl₃ (10 mol%/cellulose), H₂O (3 wt%), 150 °C.

IV. 3. 2. 4. Effet des sels d'ammonium sur la conversion de l'amidon et de la cellulose en HMF dans le DMSO

La solubilisation de la cellulose, grâce à la présence du sel d'ammonium, est sans aucun doute bénéfique pour sa conversion en HMF, avec un rendement de 42 % en 1 h 30 à 150 °C, dans les meilleures conditions établies précédemment (cf. Figure IV.14). Si l'on compare maintenant la conversion de l'amidon dans le DMSO et dans le DMSO/TEACl, nous observons également un effet du sel. En effet, l'amidon se convertit en HMF dès le début de la réaction sans période de latence. Le rendement maximal en HMF est atteint en un temps plus court et est légèrement amélioré par rapport à celui obtenu dans le DMSO pur (36 % contre 31 % de rendement). Le sel d'ammonium semble ainsi améliorer la disponibilité de l'amidon. Bien que l'amidon se solubilise dans le DMSO dans les conditions de l'expérience, l'ajout de sel d'ammonium semble faciliter sa conversion. Malgré la solubilisation plus rapide de l'amidon, le rendement maximal en HMF reste inférieur à celui obtenu à partir de cellulose. Ces différences de rendements pourraient être dues aux différentes structures de ces deux substrats. Ainsi l'amidon pourrait être plus rapidement solubilisé, grâce à sa structure amorphe. Cependant, sa structure branchée par la présence d'amylopectine pourrait limiter l'efficacité de sa conversion en HMF.

Lors de l'analyse des mélanges, il n'a pas été surprenant d'observer une production similaire de DFF à partir de ces deux substrats dans TEACl/DMSO (cf. Tableau IV.8). En effet, le DMSO pouvant être activé dans les deux milieux, il est normal d'observer la présence de DFF suite à l'oxydation du HMF formé. Toutefois, dans le DMSO pur, aucune trace de

DFE n'a été constatée. L'absence d'ion halogénure, susceptible d'avoir un impact sur l'oxydation,²⁷ pourrait expliquer cette différence.

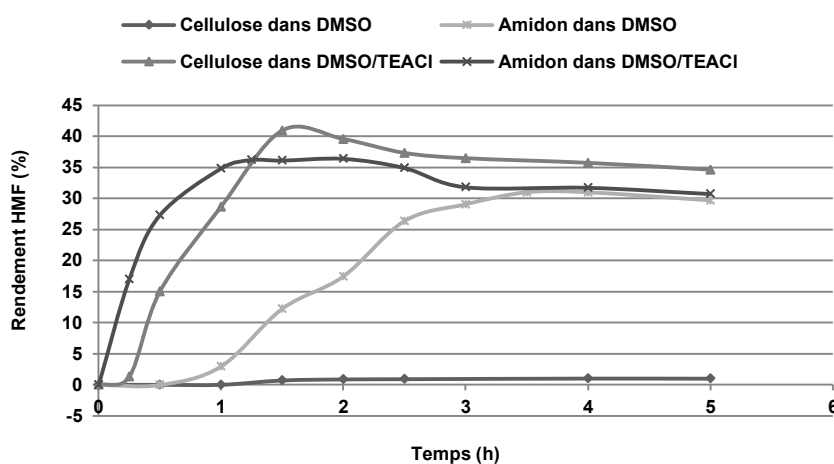


Figure IV.14. Cinétiques de formation du HMF à partir d'amidon et de cellulose dans le DMSO ou dans le mélange TEACI/DMSO. Conditions de réaction : Amidon ou cellulose (6 wt%) dans DMSO ou dans DMSO/TEACI (60/40 w/w), AlCl₃ (10 mol%/amidon), H₂O (3 wt%), 150 °C.

Tableau IV.8. Analyse des milieux réactionnels finaux des conversions de la cellulose et de l'amidon dans TEACI/DMSO et dans le DMSO.^a

Entrée	Substrat	Milieu	Rdt DFF (%)	Ratio molaire DFF/HMF (%)	Rdt LA (%)	Ratio molaire LA/HMF (%)
1	Cellulose	TEACI/DMSO	2	6	2	6
2	Amidon	TEACI/DMSO	1	4	2	10
3	Cellulose	DMSO	0	0	nd ^b	nd
4	Amidon	DMSO	0	0	nd	nd

^a Conditions de réaction : substrat (6 wt%) dans TEACI/DMSO (40/60 w/w) avec H₂O (3 wt%) ou dans DMSO, AlCl₃ (10 mol%/substrat), 150 °C, 5 h ; ^b nd : non déterminé

IV. 3. 2. 5. Séparation du HMF par extraction liquide-liquide

Pour extraire le HMF dans le mélange TEACI/DMSO, nous avons utilisé le procédé décrit par Dumesic³¹ (cf. Figure IV.15). De l'eau a été ajoutée au milieu réactionnel. Cette solution aqueuse est ensuite filtrée, afin d'éliminer les impuretés solides. En raison de la quantité importante de ces impuretés, seul 76 % du HMF présent initialement sont récupérés dans la solution filtrée. Le couple de solvant MIBK/2-butanol permet d'extraire 89 % du HMF présent dans cette solution aqueuse et fournit une solution organique de couleur orange

contenant du HMF (5,1 wt%), du DFF (0,03 wt%), de l'acide lévulinique (0,11 wt%), du DMSO, du MIBK et quelques impuretés non identifiées. Le DMSO n'a pas pu être éliminé avant l'extraction du HMF, à cause de la présence des sels d'ammonium qui auraient obstrués l'évaporateur couche mince utilisé dans les chapitres précédents. Malgré sa faible concentration dans le milieu, l'efficacité de l'extraction du HMF par ce procédé est convenable car, au final, 67 % du HMF initialement présent ont été extraits.

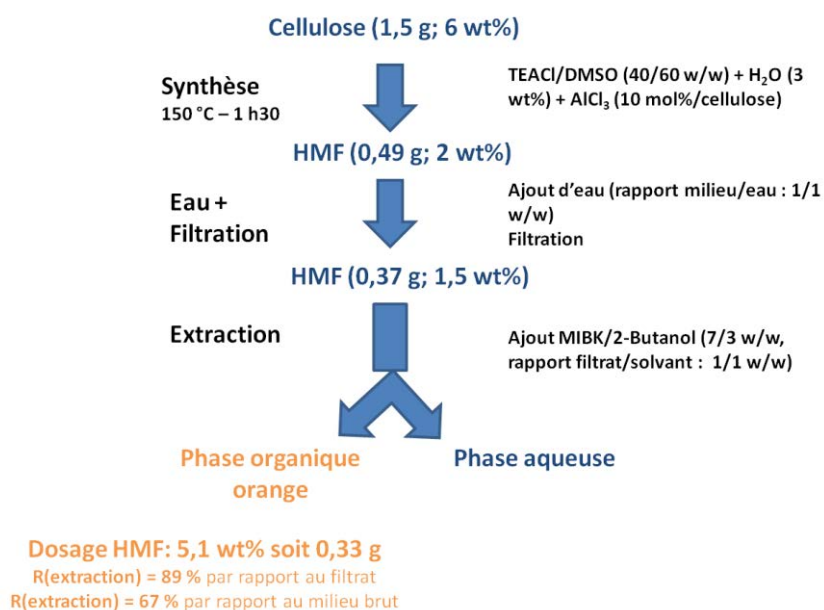


Figure IV.15. Bilan de l'extraction du HMF à partir du milieu réactionnel issu de la conversion de la cellulose en présence d'AlCl₃ dans TEACI/DMSO.

IV. 4. Utilisation de la méthode développée sur la cellulose pour la production de furanes à partir de biomasse

Le système établi à partir de cellulose a finalement été appliqué à la biomasse : paille de blé et bois de peuplier. La composition en sucres de la biomasse utilisée est donnée dans le Tableau IV.9. Les deux substrats ont été introduits dans le mélange TEACl/DMSO (40/60 w/w), en présence de 20 mol% d' AlCl_3 , quantité calculée par rapport à la quantité d'unités D-glucose présentes dans chaque substrat. En raison de la présence de pentoses, la quantité de catalyseur a été augmentée par rapport à celle utilisée avec la cellulose. Les meilleurs rendements obtenus à partir de ces substrats, sont indiqués dans le Tableau IV.10, entrées 1 et 2. Après 4 h à 150 °C, 13 et 24 % de rendement en HMF ont été obtenus respectivement, à partir de paille et de peuplier. Le pourcentage de D-glucose plus élevé dans le peuplier peut expliquer la meilleure production de HMF. Malgré la présence de pentoses dans les deux substrats aucune trace de furfural n'a été constatée. La conversion de ces deux substrats semble ainsi être sélective en HMF.

Ces résultats sont intéressants et nous avons voulu les comparer à ceux obtenus dans du DMSO pur afin de déterminer l'effet du sel sur la biomasse. L'utilisation d'acides pour détruire la biomasse en combinaison avec des solvants organiques a permis récemment d'améliorer les rendements en furfural et en HMF.³² En présence de H_2SO_4 , nous observons la formation de HMF et de furfural avec des rendements de 7 et 22 % et de 7 et 26 % respectivement, à partir de peuplier et de paille (cf. Tableau IV.10, entrées 3 et 4). Le meilleur rendement en furfural est également obtenu à partir de la biomasse la plus riche en pentoses. Le catalyseur acide permet la formation des deux furanes. De plus, il convertit les biomasses plus sélectivement en furfural qu'en HMF dans le DMSO.

Le milieu DMSO/TEACl avec AlCl_3 est donc moins actif pour la formation de furfural que le milieu DMSO avec H_2SO_4 . Cette activité plus faible rend ce milieu sélectif envers les hexoses, ce qui paraît intéressant pour une production sélective de HMF, à partir de biomasse.

Tableau IV.9. Composition en sucres de la biomasse utilisée.

	Paille			Peuplier		
D-glucose	D-xylose	L-arabinose	D-glucose	D-xylose	L-arabinose	
23,4 %	22,1 %	4,6 %	41,7 %	14,6 %	0 %	

Tableau IV.10. Conversion de biomasse en présence de divers catalyseurs dans des milieux contenant du DMSO.^a

Entrée	Substrat	Catalyseur	Milieu	Rdt HMF (%)	Rdt Furfural (%)
1	Paille	AlCl ₃	TEACl/DMSO (40/60 w/w)	13	0
2	Peuplier	AlCl ₃	TEACl/DMSO (40/60 w/w)	24	0
3	Paille	H ₂ SO ₄	DMSO	7	26
4	Peuplier	H ₂ SO ₄	DMSO	7	22

^a Conditions de réaction : Substrat (6 wt%) dans TEACl/DMSO (40/60 w/w) ou dans DMSO, catalyseur (20 mol%/unités D-glucose présentes dans biomasse), 150 °C, 4 h.

Conclusion

Le milieu composé de DMSO et d'un sel d'ammonium (TEACl) solubilise efficacement jusqu'à 10 wt% de cellulose en 20 minutes à 140 °C. De plus, un catalyseur chloré (AlCl_3) convertit la cellulose en HMF avec un rendement de 42 %. Bien que ce résultat n'égale pas les rendements obtenus dans les liquides ioniques, il reste néanmoins intéressant, car il a été atteint dans un milieu contenant un solvant organique, un sel d'ammonium peu onéreux ainsi qu'un catalyseur à base d'un métal naturellement abondant. De plus, une méthode d'extraction liquide-liquide a permis d'extraire le HMF de manière relativement efficace. Finalement, cette méthode, établie sur la cellulose, a été appliquée à la conversion directe de la biomasse telle que la paille de blé ou le peuplier, en HMF et a donné des résultats encourageants pour la suite des travaux.

Partie expérimentale

Matériels

La cellulose C6413 (origine : coton), le chlorure de tétraéthyl ammonium, et la bétaine hydrochlorée proviennent de Sigma. Le DMSO, le bromure de tributylméthyl ammonium, le chlorure de choline, le 2-butanol et l'Amberlyst-15 ont été fournis par Acros Organic. Le chlorure d'aluminium, le chlorure tributylméthyl ammonium, le bromure de tétraéthyl ammonium proviennent de Fluka. Le chlorure de chrome (II), le chlorure de chrome (III), le chlorure de fer (III), le chlorure d'étain (IV) et la Montmorillonite ont été fournis par Aldrich. La méthylisobutyl cétone et la glycine bétaine proviennent de Fisher. L'acide furan-2,5-dicarboxylique provient d'Alpha Aesar et l'amidon de blé de Prolabo. La bétaine sulfonate a été synthétisée au laboratoire dont le protocole opératoire a été inspiré des travaux de Benvegna³³ et de Larpent et Lesot.³⁴ La paille de blé provient de la région Champagne-Ardenne et le bois de peuplier d'échantillons de Biosynergie. Les deux biomasses utilisées ont été broyées en particules de 2 mm d'épaisseur.

Protocole opératoire type pour les tests de solubilisation de la cellulose

Un mélange de DMSO et de sel d'ammonium, dans un ballon en verre, est agité et chauffé sous un gradient de température, jusqu'à dissolution de sel. Une fois l'étape de solubilisation du sel établie, la cellulose est ajoutée au mélange sous agitation et chauffé, sous un gradient de température, jusqu'à sa dissolution.

Protocole opératoire type pour la conversion de la cellulose

Un ballon en verre, équipé d'un barreau aimanté, est chargé avec 15 g de DMSO et 10 g de TEACl, puis chauffé à 125 °C, jusqu'à dissolution du sel dans le DMSO. L'eau, la cellulose (1,5 g, 6 wt%) et le catalyseur sont ensuite ajoutés au mélange réactionnel. Le mélange est agité et chauffé à 150 °C.

Quand le catalyseur utilisé est AlCl₃, le milieu est mis sous vide en début de réaction afin qu'il n'y ait pas de flammes qui se forment lorsque la température du milieu atteint les 150 °C. Ces flammes peuvent être dues à la réactivité importante du catalyseur en présence de sel d'ammonium et d'oxygène.

En fin de réaction, le milieu est analysé en HPLC Ca.

Protocole opératoire type pour l'extraction liquide-liquide du HMF

Après réaction de la cellulose dans TEACI/DMSO, de l'eau est ajoutée (26 g) au milieu réactionnel (26 g), soit un rapport milieu/eau 1/1 w/w. Une filtration (filtre 20 µm) est réalisée, si des résidus hydrophobes se forment, suite à cet ajout. 52 g de solvants organiques (MIBK/2-butanol dans les proportions 7/3 w/w) sont ensuite additionnés à la solution aqueuse, soit un rapport filtrat/solvant 1/1 w/w. Ce mélange est introduit dans une ampoule à décanter et les deux phases sont séparées. La phase organique est concentrée et les solvants d'extraction récupérés par évaporation. La phase aqueuse est de nouveau extraite avec les solvants organiques récupérés et les deux phases séparées. La deuxième phase organique est concentrée, les solvants organiques sont éliminés par évaporation. Les deux mélanges obtenus sont rassemblés. Ils sont de couleur orange. L'analyse en HPLC permet de constater l'absence de HMF dans les phases organiques.

Méthodes d'analyses

Dosage du HMF

Le rendement en HMF a été déterminé, par chromatographie liquide à haute performance et quantifié grâce aux courbes de calibration établies avec un étalon commercial de HMF. La chaîne HPLC de marque Dionex, est équipée d'un détecteur RI, d'une pompe P580, d'un injecteur automatique ASI100 et d'une colonne STH 585. Le HMF est analysé par chromatographie échangeuse d'ions avec une pré-colonne et une colonne calcium Biorad HPX-87C (300*7,8 mm ; éluant : eau : flux : 0,6 mL/min ; température four : 85 °C).

Dosage du DFF, de l'acide lévulinique et du furfural

Les rendements en DFF, en acides lévulinique et en furfural ont été déterminés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et quantifié grâce à un étalon interne : le 2-méthylbutanol. La méthode de dosage CPG est réalisé sur Agilent Technologies 7890-GC. La colonne utilisée est CPSiL13CB (longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm, épaisseur 1,2 µm) ; le débit d'hélium est de 1,7 ml/min, le mode utilisé est celui avec un split ratio de 20 ; la température d'injection est de 300 °C ; la température du four suit un gradient (60 °C pendant 10 min, 15 °C/min jusqu'à 150 °C sans plateau, 20 °C/min jusqu'à 300 °C pendant 30 min, post run de 5 min à 60 °C) ; la température du détecteur FID est de 340 °C.

Dosage de l'eau

Le dosage de la teneur en eau des milieux réactionnels est réalisé sur un appareil de type Karl-Fischer, Metrohm 785. Le réactif est l'Hydranal (Fluka, composite 5) et le solvant est le méthanol (qualité HPLC).

Détermination du pH

La mesure du pH est effectuée dans une solution eau/isopropanol 50/50 v/v à une concentration de 10 % massique, à l'aide d'un pH-mètre WTW526 (correction automatique de la valeur du pH en fonction de la température de la solution) ou pH-mètre WTW330 portatif. L'étalonnage est effectué régulièrement avec des solutions tampons pH = 4,0 et 7,0 (Hanna Instruments).

Références

- 1 (a) H. J. Heeres, B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2006, **84**, 339-349; (b) H. J. Heeres, C. B. Rasrendra, I. G. B. N. Makertihartha, S. Adisasmito, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1241-1247; (c) H. M. Pilath, M. R. Nimlos, A. Mittal, M. E. Himmel, D. K. Johnson, *J. Agric. Food Chem.*, 2010, **58**, 6131-6140; (d) S. J. Dee and A. T. Bell, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1166-1173
- 2 Z. C. Zhang, S. Yu, H. M. Brown, X. W. Huang, X. D. Zhou, J. E. Amonette, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **361**, 117-122
- 3 H. B. Yu, P. Wang, S. H. Zhan, S. Q. Wang, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 4179-4183
- 4 Y. Yang, C. Hu, M. M. Abu-Omar, *Green Chem.*, 2012, **14**, 509-513
- 5 Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1155-1157
- 6 Q. Zhang, M. Benoit, K. De Oliveira Vigier, J. Barrault, F. Jérôme, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 1043-1046
- 7 O. Aaltonen, O. Jauhiainen, *Carbohydr. Polym.*, 2009, **75**, 125-129
- 8 M. Kamata, I. Tabushi, S. Moromoto, T. Asaeda, Y. Aoki, *Method for dissolving cellulose in organic solvents and resulting cellulose solution*, US. Pat., US4597798, 1986
- 9 T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. Henning Kull, E.-A. Klohr, W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 627-631
- 10 Q. Caoa, X. Guoa, J. Guana, X. Mua, D. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, **403**, 98-103
- 11 K. De Oliveira Vigier, A. Benguerba, J. Barrault, F. Jérôme, *Green Chem.*, 2012, **14**, 285-289
- 12 L. Hua, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, **43**, 718-723
- 13 Z. Yuan, C. Xu, S. Cheng, M. Leitch, *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 2019-2023
- 14 G. Tian, X. Tong, Y. Cheng, S. Xue, *Carbohydr. Res.*, 2013, **370**, 33-37
- 15 M. Kostag, T. Liebert, O. A. El Seoud, T. Heinze, *Macromol. Rapid Commun.* 2013, **34**, 1580-1584
- 16 B. Lindman, G. Karlström, L. Stigsson, *J. Mol. Liq.*, 2010, **156**, 76-81
- 17 G. Yong, Y. G. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9345-9348
- 18 F. Tao, H. Song, L. Chou, *ChemSusChem.*, 2010, **3**, 1298-1303

- 19 F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmbergera, B. König, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1948-1954
- 20 Thomas Giagou, Matthew P. Meyer, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 8088–8099
- 21 S. Morikawa, S. Terakate, Jp. Pat., 7909260, 1979; S. Morikawa, S. Terakate, Chem. Abstr., 1979, **90**, P186770w; S. Morikawa, Jp. Pat., 8049368, 1980; S. Morikawa, Chem. Abstr., 1980, **93**, 239196a
- 22 L. Cottier, G. Descotes, J. Lewkowski, R. Skowronski, *Org. Prep. Proced. Int.*, 1995, **27**, 564-566
- 23 I. Sádaba, Y. Y. Gorbanev, S. Kegnæs, S. S. R. Putluru, R. W. Berg, A. Riisager, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 284-293
- 24 J. Muzart, Oxidation adjacent to oxygen of alcohols catalyzed by Pd/DMSO, accepted for publication in *Comprehensive Organic Synthesis*, 2nd ed., G. Molander, P. Knochel (Eds.), Elsevier, sous presse
- 25 G. A. Halliday, R. J. Young, Jr., V. Grushin, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2003-2005
- 26 H. Sri, L. Rigal, A. Gaset, *Procédé de fabrication de furan 2,5-dicarboxylique*, Fr. Pat., FR2669636, 1990
- 27 C. Laugel, 'Oxydation catalytique de la biomasse : oxydation photo-Fenton de l'amidon et oxydation de l'hydroxyméthylfurfural', thèse en chimie organique, sous la direction de J. LeBras, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013, 1-141
- 28 Demande de brevet, numéro d'enregistrement inpi 13/01696, 'Procédé de fabrication de 2,5 dicarboxaldéhyde à partir d'hydroxyméthylfurfural et de ses dérivés halogénés n'utilisant pas de catalyseur métallique'.
- 29 V. Choudhary, A. B. Pinar, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, S. I. Sandler, *ChemSusChem*, 2013, DOI: 10.1002/cssc.201300328
- 30 L. Peng, L. Lin, J. Zhang, J. Zhuang, B. Zhang, Y. Gong, *Molecules*, 2010, **15**, 5258-5272
- 31 J. N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, J. A. Dumesic, *Green Chem.*, 2007, **9**, 342-350
- 32 S. G. Wettstein, D. M. Alonso, E. I. Gürbüz, J. A. Dumesic, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2012, **1**, 218-224
- 33 F. Goursaud, M. Berchel, J. Guilbot, N. Legros, L. Lemiègre, J. Marcilloux, D. Plusquellec, T. Benvegnu, *Green Chem.*, 2008, **10**, 310-320
- 34 K. Baczko, C. Larpenta, P. Lesot, *Tetrahedron-Asymmetr.*, 2004, **15**, 971-982

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de mes travaux était donc la recherche de nouvelles stratégies de production, à partir de la biomasse, du HMF économiquement favorables, respectueuses de l'environnement et pouvant être dimensionnées à l'échelle industrielle. Les monosaccharides disponibles dans la biomasse lignocellulosique ont tout d'abord été testés puis la biomasse, substrat qui n'entre pas en compétition avec les denrées alimentaires, a été utilisée directement, sans prétraitement préalable.

La synthèse du HMF dans le DMSO à partir de D-fructose, avec un rendement de 90 %, a mis en évidence les avantages de ce solvant vis-à-vis de la réaction de déshydratation thermique du D-fructose. Notre étude a confirmé la formation, in-situ, d'espèces provenant de la dégradation thermique du D-fructose dont des acides organiques qui favorisent la réaction de déshydratation. L'extraction du HMF et le recyclage des solvants ont été optimisés. Des extractions liquide-liquide permettent d'isoler le HMF cristallisé avec une pureté de 88 %, valeur suffisante pour de possibles applications industrielles et pour des transformations chimiques ultérieures. Quant au DMSO, il est récupéré à hauteur de 94 % grâce à son évaporation sur couche mince. Ces conditions présentent ainsi une réelle avancée pour la production de HMF à l'échelle industrielle.

Pour obtenir le HMF à partir du D-glucose, nous avons choisi de réaliser cette transformation en deux étapes : l'isomérisation en présence d'aluminate de sodium pour accéder au D-fructose puis la déshydratation en HMF de ce dernier. Les deux étapes ont été réalisées en solvant organique, sans purification intermédiaire. La déshydratation a été effectuée dans le milieu organique après addition d'un catalyseur acide. Un sirop concentré de HMF a été obtenu après des extractions liquide-liquide du milieu réactionnel. Les solvants utilisés (DMSO et propylène glycol) ont été recyclés. Ainsi ce procédé en deux étapes, simple à mettre en place a permis d'obtenir du HMF à partir de D-glucose dans un milieu organique sans catalyseur toxique.

La conversion directe de la cellulose en HMF a finalement été abordée. L'ajout d'un sel d'ammonium peu onéreux dans un solvant organique a permis de réaliser cette réaction dans un milieu capable de solubiliser la cellulose. L'ajout d'un catalyseur, à base d'un métal naturellement abondant et considéré comme peu toxique, a converti la cellulose avec un

rendement de 42 %. Ensuite, 67 % du HMF initialement présent ont été extraits grâce à la méthode d'extraction précédemment établie. Finalement, l'application de cette méthode à la paille de blé et au bois de peuplier a fourni des rendements modestes mais plutôt prometteurs pour accéder directement au HMF à partir de biomasse.

Tout au long de ces travaux, l'optimisation de nouvelles voies de synthèse a permis d'obtenir le HMF sous la forme de cristaux ou de sirop concentré. Des améliorations sont encore nécessaires, notamment pour les étapes d'extraction du HMF à partir des milieux issus du D-glucose et de cellulose. Les travaux sur la conversion directe de la paille de blé et du bois de peuplier sont à approfondir, pour obtenir le HMF avec de meilleurs rendements. La transformation en FDCA pourra ensuite être étudiée à partir du HMF cristallisé ou des sirops obtenus. Des oxydations catalytiques utilisant des oxydants comme l'air ou l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène dont l'utilisation est très répandue dans l'industrie chimique, pourront être testées. Enfin, le FDCA pourra être utilisé dans des réactions de polycondensation avec des diols dont certains sont biosourcés (éthylène glycol, butanediol, propanediol par exemple). Leurs propriétés décrites dans la littérature comme similaires à leurs homologues pétrochimiques, permettent de penser qu'ils pourront un jour les remplacer. De plus, Avantium a déclaré que le poly(éthylène furandicarboxylate) (PEF), 100 % d'origine végétale susceptible de remplacer le poly(éthylène téréphtalate) (PET), a même des propriétés supérieures au PET, notamment de meilleures propriétés barrières vis-à-vis de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'eau, prolongeant la durée de vie des produits contenus dans des emballages en PEF. Par ailleurs, une analyse du cycle de vie, réalisée par l'Institut Copernicus de l'Université d'Utrecht a démontré que l'empreinte carbone du PEF est de 50 à 70 % inférieure à celle du PET. On peut ainsi envisager que ces nouveaux polymères puissent apporter des fonctionnalités supplémentaires ou faciliter la formulation de matières plastiques.

Annexe : Valorisation du travail

Publication: 'Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents', *Catalysis Communication*, 2013, **39**, 35-38

Brevet: 'Method for preparing 5-hydroxymethylfurfural from ketose sugars obtained by isomerization of aldose sugars', WO201379819



Short Communication

Isomerization of D-glucose into D-fructose with a heterogeneous catalyst in organic solvents

Solenne Despax ^{a,b}, Boris Estrine ^{a,*}, Norbert Hoffmann ^b, Jean Le Bras ^b, Sinisa Marinkovic ^a, Jacques Muzart ^b^a Agro-Industrie Recherches et Développement, Green Chemistry Department, Ponsacq, France^b Institut de Chimie Moléculaire de Reims, UMR 7312, CNRS-Université de Reims Champagne-Ardenne, UPR des Sciences Exactes et Naturelles, Reims, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2013

Received in revised form 2 May 2013

Accepted 4 May 2013

Available online 10 May 2013

Keywords:

D-Glucose

D-Fructose

Isomerization

Heterogeneous catalyst

Organic solvent

Dehydration

ABSTRACT

The isomerization of D-glucose into D-fructose was investigated in view to afford carbohydrate source for the production of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) without the use of toxic metallic catalyst. The process uses a basic heterogeneous catalyst in organic solvent mixtures to lead up to 72% selectivity of D-fructose for 68% conversion of D-glucose. The catalyst has been recycled four times with little decrease of the selectivity. The resulting carbohydrates solution can be directly dehydrated to afford HMF.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Accelerated depletion of non-renewable sources of energy and rising oil prices has prompted a surge in research to develop alternatives to fuels and chemicals from renewable materials. In this way, 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a biobased platform chemical with high potential. HMF serves as a starting material for a wide variety of biobased chemical intermediates (e.g., levulinic acid, furandicarboxylic acid, dimethyl furan, γ -valerolactone, and dihydroxymethylfuran). The manufacture of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) through the dehydration reaction of sugars is one of the most important approaches to transform biomass into useful chemicals [1,2]. HMF is preferentially synthesized by dehydration of monosaccharides. The dehydration is more effective from D-fructose than from D-glucose [3], but D-glucose is more available than D-fructose. Consequently, the isomerization of D-glucose into D-fructose appears to be an important step for the efficient formation of HMF (cf. Fig. 1).

Industrially, the isomerization of D-glucose into D-fructose is carried out with enzymes but this suffers from various drawbacks such as the need of low concentrated solutions of D-glucose with high purity and limited operating temperature range. Overall, this limits the interest of an enzymatic process for producing D-fructose in the context of HMF [3–5]. Preparation of D-fructose can also be done by the isomerization

of D-glucose with chemical catalysts. Most isomerization reactions mediated by chemical catalysis are done in aqueous solution. Isomerization of aldoses by the action of aqueous bases such as $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, and KOH is well known. This isomerization reaction is called the 'Lobry de Bruyn-van Ekenstein transposition' according to the name of the inventors [6,7]. Despite the use of inexpensive catalysts, these reactions suffer from low concentration of glucose and long reaction time [8,9]. Moreover, these processes have the disadvantage to random degrade carbohydrates giving low yields and requiring complex steps in order to remove degradation products. On the other hand, chromium complexes are known to directly afford HMF from D-glucose via an isomerization step, but their use causes toxicity problems [10–13]. From our knowledge, the best results are disclosed in a French patent [14]. Using potassium aluminate, high yields of D-fructose are obtained but the catalyst needs to be neutralized by add prior to be removed by filtration. Other processes have been designed in aqueous solutions with cation-exchanged zeolites or hydrotalcites as catalysts [15–18]. These methods require high temperature (95 °C) and nitrogen pressure (8 bar) to avoid oxidation reactions. Under these conditions, the D-fructose selectivity was high but only for a low D-glucose conversion and initial concentration (9 wt%). Moreover, leaching leads to reduced activity of the recycled catalyst. More recently, Essayem's team [19] used basic hybrid catalysts in a lower amount (5 wt% compared to the D-glucose) but at 100 °C under 20 bar of nitrogen to afford D-fructose with a good selectivity but with a moderate yield. The recyclability of the catalyst was not studied but infrared analysis has shown modifications of the catalyst.

* Corresponding author. Tel.: +33 326 054 284; fax: +33 326 054 289.
E-mail address: b.estrine@a-r-d.fr (B. Estrine).

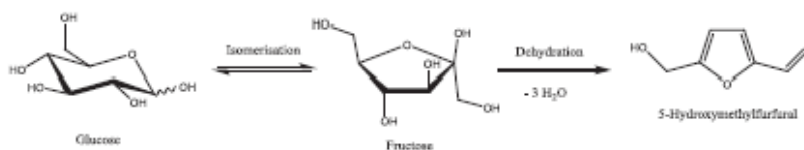


Fig. 1. Two-step D-glucose conversion into HMF.

As all the reactions described previously are realized in water, the subsequent dehydration of the crude mixture into HMF might remain problematic to limit hydration of HMF into levulinic and formic acids [20]. As our goal was to design a process that could be industrially implemented providing D-fructose source that could be directly used without any purification in a HMF process, the use of organic solvents instead of water was a possibility. The only study that had used organic solvents for the isomerization of D-glucose into D-fructose was from Jung and co-workers [21]. They realized the isomerization in DMF in the presence of Mg–Al hydrotalcites catalysts (32 wt.% compared to D-glucose amount) at 80 °C for 3 h. D-fructose was obtained with good selectivities but D-glucose conversions were lower than 50% and decreased in trials carried out with the recycled catalyst. The presence of other monosaccharides such as D-mannose was not examined; the selectivity of D-fructose could therefore be overestimated. The productivity of the process was moderate because D-glucose initial concentrations were very low (3 wt.%). We didn't explore isomerization in ionic liquids due to limited D-glucose solubility under 70 °C compared to solvents studied in our work and potential viscosity problems for recovering catalyst by filtration [22]. Herein, we report a process that enables good D-fructose selectivities in widely used organic solvents in view to directly dehydrate the resulting carbohydrates solution into HMF. This process uses high initial concentration of D-glucose and DMSO was selected as a component of choice in solvent mixtures due to the high solubility of D-glucose at low temperature. DMSO is also advantageous on the basis of former studies that revealed its positive role in non catalyzed dehydration processes of carbohydrates [23,24]. Finally, its use allows efficient and selective HMF recovery by liquid–liquid extraction as described by Dumeslic's team [25].

2. Experimental

2.1. Materials

D-fructose, D-glucose and D-mannose were purchased from Sigma Aldrich and used without purification. Solvents (dimethylsulfoxide, glycerol, propylene glycol, ethylene glycol) were purchased from Acros Organics and used without further purification. Sodium aluminate (NaAlO_2) was purchased from VWR. Aqueous concentrated D-glucose solutions were from Chamtor.

2.2. Methods

2.2.1. General procedure for the isomerization of anhydrous D-glucose into D-fructose

A round bottom glass flask equipped with a magnetic bar was charged with D-glucose (10 g) and solvents. After stirring at 55 °C till dissolution of D-glucose, the catalyst was added and the resulting mixture was stirred at 55 °C for 3 h.

2.2.2. General procedure for the isomerization of D-glucose syrup into D-fructose

A round bottom glass flask equipped with a magnetic bar was charged with a syrup of D-glucose (10 g, 70% dry matter) and solvents.

After stirring at 55 °C till dissolution of D-glucose, the catalyst was added and resulting mixture was stirred at 55 °C for 3 h.

2.2.3. Recycling experiments

At the end of the reaction, the mixture was centrifuged (4000 rev/min at 20 °C) for 5 min. The solution was removed and the catalyst was washed with DMSO and ethyl acetate in order to eliminate traces of carbohydrates. Then it was dried under 1 mbar at 40 °C for 1 h.

2.2.4. General procedure for the dehydration into HMF

A round bottom glass flask equipped with a magnetic bar was charged with the supernatant of the isomerization reaction and was stirred at 55 °C under 100 mbar for 15 min in order to remove water. Appropriate amounts of DMSO and HCl 37% (pH ~2) were added to the mixture. This latter was heated to the desired temperature (150 °C) and stirred at this temperature for 1 h.

2.2.5. Analytical methods

Carbohydrate amounts were determined by ion-exchange chromatography technique and quantified, thanks to the calibration curves obtained using commercial internal standards (D-fructose, D-glucose and D-mannose). The analyses were performed with Dionex HPLC composed of a PDA detector, a P580 pump, an AS100 automatic injector and a STH 585 column oven. Carbohydrates were analyzed with CARBOPAC MA1 column and precolumn (4 × 250 mm and 4 × 50 mm; eluents: A: 480 mM of NaOH (50%) in water and B: 600 mM of NaOH (50%) in water; flow: 0.7 mL/min; oven temperature: 30 °C).

2.2.6. ICP-AES procedure

ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) analyses were performed by SGS Multilab. An aliquot of 0.5 g of the sample was mineralized with nitric acid (10 ml) under heat. Dilution of the sample in deionized water (25 ml) was done before injection. The analyses were performed with Varian 820-MS. The concentrations of the elements were determined thanks to the calibration curves.

2.2.7. Glucose conversion and fructose yield and selectivity

Glucose conversion, fructose yield and selectivity were calculated using the following equations:

$$\text{Glucose conversion (\%)} = \frac{(\text{mol of glucose initial} - \text{mol of glucose final})}{\text{mol of glucose initial}} \times 100$$

$$\text{Fructose selectivity (\%)} = \frac{(\text{mol of fructose produced})}{(\text{mol of glucose initial} - \text{mol of glucose final})} \times 100.$$

3. Results and discussion

Inspired by the former work [14], preliminary experiments have been carried out using commercially available sodium aluminate. In water (Table 1, entry 1), sodium aluminate is an efficient catalyst as 70% selectivity in D-fructose for 59% of D-glucose conversion was obtained with a minimal loss of carbohydrates and low concentration

of D-mannose. Complementary analysis was allowed to identify organic acids such as formic, lactic, and glycolic acids that have been described as degradation products in former studies [26]. Due to good water solubility, it was impossible to recover the catalyst by filtration, confirming literature results [14]. This problem was solved when the reaction was carried out in organic solvent mixtures (Table 1, entries 2–10). Three hours of reaction appeared to be the best compromise for high D-fructose yield and minimal degradation of carbohydrates (see ESI for D-fructose production as a function of time). This residence time is interesting in the view of designing an intensive process at industrial level. After carrying out experiments with DMSO and various DMSO-water mixtures (Table 1, entries 2–4) which led to good results, we finally found that solvent mixtures composed of ethylene glycol (EG) or propylene glycol (PG) with DMSO allowed high yields of D-fructose (Table 1, entries 5, 6 and 9). Even if it is not easy to compare reactions that reached different D-glucose conversions, it seems that water and glycols have an important impact on catalyst activity probably because they both favor proton exchange (Table 1, entries 1 and 7) unlike DMSO (Table 1, entry 2). Noteworthy, when reaction is carried out in the presence of water, the selectivity of D-fructose remains high (Table 1, Entry 8). Finally, best result was obtained starting from commercially available D-glucose concentrated syrup (72% selectivity in D-fructose – Table 1, entry 10). This latter result is among the best reported D-fructose selectivities using such a high concentration of D-glucose [21]. Here, the association of water, PG and DMSO is responsible for such high D-fructose yields. In addition, the DMSO facilitates the catalyst filtration.

In order to explain the singular behavior of sodium aluminate, complementary trials were carried out on D-fructose and D-mannose in the condition described in Table 1, entry 10 (see ESI for details). Besides the fact that concentrations of carbohydrates evolved as described in former studies for D-fructose [9], they showed that D-glucose was converted more quickly and selectively than D-fructose and D-mannose during the first hour of reaction. Moreover, the difference with published results [9] lies in the fact that sodium aluminate also efficiently converted D-mannose into D-fructose during the first 3 h of reaction explaining the high selectivity in D-fructose observed when D-glucose was used as substrate.

Under the same experimental conditions, the use of other soluble metallic acid catalysts, soluble base catalysts or aluminum-based heterogeneous catalyst did not improved D-fructose yield (Fig. 2). We rather observed significant carbohydrate degradation. It is also interesting to point out the results of metallic acid catalysts that are usually used for direct conversion of D-glucose into HMF and which are known to proceed through two steps isomerization–dehydration reaction [27] and which under our experimental conditions are not efficient. In the present study, we used a lower temperature and higher carbohydrate concentrations and this can explain the poor results obtained with these metallic catalysts.

Table 1
D-Glucose isomerization in various solvents by NaAlO_2 catalyst^a

Entry	Solvent mixture (wt/wt ratio)	D-Glucose conversion (%)	D-Fructose selectivity (%)	D-Mannose selectivity (%)
1	Water	59	70	3
2	DMSO	47	33	1
3	DMSO/water (2/8)	62	59	2
4	DMSO/water (8/2)	63	44	1
5	DMSO/EG (7/3)	46	51	2
6	DMSO/EG (3/7)	60	50	3
7	EG	68	40	3
8	EG/water (7/3)	65	50	3
9	DMSO/PG (3/7)	60	47	3
10 ^b	DMSO/PG/water (2/5/3)	68	72	3

^a Reaction conditions: 40 wt% D-glucose, catalyst/D-glucose = 32 wt%, 55 °C, 3 h.

^b D-Glucose aqueous solution was used (70% dry matter).

The results obtained with sodium aluminate led to higher yields than those described by Jung and co-workers [21] and were obtained on more concentrated D-glucose organic solutions. The catalyst recyclability was studied in the DMSO/PG solvent system. The presence of water in D-glucose leads to a dramatic decrease of the selectivity (cf. Table 2, entries 1–3). As sodium aluminate is water soluble, ICP-AES analyses (see ESI for analysis details) revealed important leaching of aluminum (18%) and sodium (30%) cations in the filtrates. Use of anhydrous D-glucose at the same concentration led to lower D-fructose selectivity with fresh and recycled catalyst which is not surprising in view of the role of water displayed by results of Table 1. Due to agglomeration of the carbohydrates on the solid catalyst (Table 2, entries 4 and 5) the recovery of the catalyst became impossible after the second cycle. A lower D-glucose concentration allowed catalyst recovery and afforded a good D-fructose selectivity with minimum losses of the catalyst activity (cf. Table 2, entries 6–9). However, lowering the initial carbohydrate concentration did not completely excluded carbohydrate agglomeration phenomenon. The results of leaching of sodium especially (aluminum leaching remaining low) indicated a probable modification of the catalyst composition and this is in favor with the lower conversion obtained after the first cycle recycling (Table 2, entry 7). Further leaching of sodium was then less problematic for activity of the catalyst in consecutive recycling (Table 2, entries 8, 9). Although sodium continued to be transferred to the liquid phase at a low level (4%), the process allows maintaining sufficient amount of aluminum in the recycled catalyst for the next isomerization trials (see ESI for analysis details). Although the D-glucose concentration was lower than with aqueous D-glucose syrup, this latter was still high compared to those of the literature and the productivity of the isomerization remained significant.

The mixture obtained from the isomerization process was then dehydrated into HMF. Yields up to 82% were obtained (see ESI for details). The aluminum amount leached in the carbohydrate mixture seems to have a beneficial impact on the dehydration process and its role is still under investigation. However, the behavior of sodium aluminate in organic solvents isomerization process urges us to report our results. Our present work is also focusing on the recycling of the solvent mixture and the scale up of our method. Preliminary results have already shown a high rate of solvent recycling and these results will be published later.

4. Conclusions

The sodium aluminate-catalyzed isomerization of D-glucose into D-fructose can be carried out with good selectivity and high yields using organic solvents and D-glucose at 70% dry matter. The recyclability of the catalyst was however improved with anhydrous D-glucose. These results and the use of relatively high D-glucose concentrations

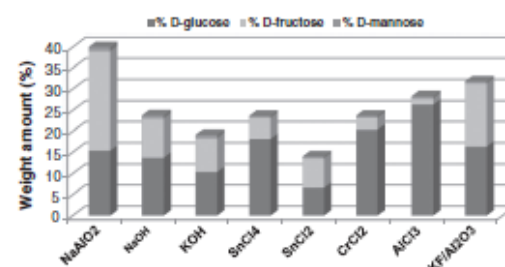


Fig. 2. Screening of various catalysts for the isomerization of D-glucose in DMSO/PG/water (2/5/3). Reaction conditions: D-glucose syrup (40 wt%, 70% dry matter), catalyst/D-glucose = 70 mol% (molar equivalent of 32 wt% of NaAlO_2 /D-glucose), 55 °C, 3 h.

Table 2
Catalyst recycling for the isomerization reaction.^a

Entry	D-Glucose conc. (wt %)	Solvents	Cycle	D-Glucose conversion (%)	D-Fructose selectivity (%)	D-Mannose selectivity (%)
1 ^b	40	DMSO/PG/water (2/5/3)	1	68	72	3
2 ^b	40	DMSO/PG/water (2/5/3)	2	61	16	3
3 ^b	40	DMSO/PG/water (2/5/3)	3	59	17	3
4	40	DMSO/PG (3/7)	1	60	47	3
5	40	DMSO/PG (3/7)	2	70	15	1
6	29	DMSO/PG (3/7)	1	66	49	4
7	29	DMSO/PG (3/7)	2	49	48	3
8	29	DMSO/PG (3/7)	3	49	47	2
9	29	DMSO/PG (3/7)	4	49	47	2

^a Reaction conditions: 29 or 40 wt% D-glucose in DMSO/PG, NaAlO₂/D-glucose = 32 wt%, 55 °C, 3 h.

^b D-Glucose aqueous solution was used (70% dry matter).

are of potential industrial interest. Moreover, the resulting crude carbohydrate mixtures can be efficiently dehydrated into HMF.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support by the Champagne-Ardenne Region and FEDER for this project (Furasynth program).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2013.05.004>.

References

- [1] A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, *Green Chemistry* 13 (2011) 754–793.
- [2] R.-J. van Ruiten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Resendra, H.J. Heems, J.C. de Vries, *Chemical Reviews* 113 (2013) 1499–1597.
- [3] R.F.M. Kuster, *Starch-Stärke* 42 (1990) 314–321.
- [4] R.L. Antrim, W. Colilla, B.J. Snyder, *Applied Biochemistry and Biotechnology* 2 (1979) 97–155.
- [5] H.E. Vandam, A.P.G. Nieboom, H. Vanbekkum, *Starch-Stärke* 38 (1986) 95–101.
- [6] C.A. Lobry de Bruyn, W. Aberda van Ekenstein, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 14 (1895) 203–216.
- [7] C.A. Lobry de Bruyn, W. Aberda van Ekenstein, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* 15 (1896) 92–96.
- [8] S.J. Anjyal, *Topics in Current Chemistry* 215 (2001) 1–14.
- [9] H.S. B. Khadem, S. Ennifar, H.S. Isbell, *Carbohydrate Research* 169 (1987) 13–21.
- [10] J.B. Binder, R.T. Raines, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 1979–1985.
- [11] H. Zhao, J.E. Holladay, H. Brown, Z.C. Zhang, *Science* 316 (2007) 1397–1600.
- [12] G. Hong, Y. Zhang, J.Y. Ying, *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008) 9345–9348.
- [13] C. Li, Z. Zhang, Z.K. Zhao, *Tetrahedron Letters* 50 (2009) 5403–5405.
- [14] F. Cornille, Preparation of ketose sugars by isomerization of aldose sugars in the presence of potassium aluminate, useful as low calorie-type sweeteners, *Fr. Pat.* (2003) 2 862 973.
- [15] S. Lima, A.S. Dias, Z. Lin, P. Brandão, P. Ferreira, M. Pillinger, J. Rocha, V. Calvino-Casilda, A.A. Valente, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 21–27.
- [16] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M.E. Davis, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107 (2010) 6164–6168.
- [17] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, D. Tichit, *Applied Catalysis A* 193 (2000) 257–264.
- [18] J. Lecomte, A. Finiels, C. Moreau, *Starch-Stärke* 54 (2002) 75–79; C. Moreau, J. Lecomte, A. Roux, *Catalysis Communications* 7 (2006) 941–944.
- [19] R.O.I. Souza, D.P. Fabiano, C. Fecbe, F. Rataboul, D. Cardoso, N. Bessyem, *Catalysis Today* 195 (2012) 114–119.
- [20] M.J. Antal, W.S.L. Mok, *Carbohydrate Research* 199 (1990) 91–109.
- [21] S. Yu, E. Kim, S. Park, I.K. Song, J.C. Jung, *Catalysis Communications* 29 (2012) 63–67.
- [22] L. Weina, H. Yucui, W. Weizhe, R. Shuhang, J. Yan, Z. Baogang, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 6952–6956.
- [23] H.H. Szmanit, D.D. Chundury, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 31 (1981) 135–145; R.M. Musau, R.M. Munawu, *Biomass* 13 (1987) 67–74.
- [24] B. Schneider, F.W. Lichtenhaler, G. Steinle, H. Schwick, *Liebigs Annalen der Chemie* (1985) 2443–2453.
- [25] J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chemistry* 9 (2007) 342–350.
- [26] B.Y. Yang, R. Montgomery, *Carbohydrate Research* 280 (1996) 27–45.
- [27] H. Sugita, Z. Zhao, S. Jinliang, Z. Yinxu, H. Buxing, *Green Chemistry* 11 (2009) 1746–1749.

(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
6 juin 2013 (06.06.2013)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2013/079819 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C07H 3/02 (2006.01) C07D 307/50 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/000444
- (22) Date de dépôt international :
7 novembre 2012 (07.11.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1103674 1 décembre 2011 (01.12.2011) FR
- (71) Déposants : AGRO INDUSTRIE RECHERCHES ET DEVELOPPEMENTS (A.R.D.) [FR/FR]; Route de Bazancourt, F-51110 Pomacle (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).
- (72) Inventeurs : DESPAX, Solenne; Route de Bazancourt, F-51110 Pomacle (FR). ESTRINE, Boris; Chemin de Reims, F-51480 Nanteuil la Forêt (FR). MARINKOVIC, Sinisa; 8 Chemin des Limons, F-08300 Avançon (FR). LEBRAS, Jean; 20B Boulevard Pasteur, F-51100 Reims (FR). MUZART, Jacques; 240, rue de la Croix, F-51800 Vienne le Château (FR). HOFFMANN, Norbert; 67, avenue Georges Clémenceau, F-51100 Reims (FR). HAUSER, Nicolas; 2 rue de la Grangette, F-08300 Sauli les Reithel (FR). KUBIK, Jérémy; 6 Chemin de Dyonne, F-08300 Sorbon (FR).
- (74) Mandataires : EIDELBERG, Victor Albert et al.; c/o Cabinet Flechner, 22, avenue de Friedland, F-75008 Paris (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, GI, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (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, IL, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2013/079819 A1

(54) Titre : METHOD FOR PREPARING 5-HYDROXYMETHYL-FURFURAL FROM KETOSE SUGARS OBTAINED BY ISOMERISATION OF ALDOSE SUGARS

(54) Titre : PROCÉDE DE PREPARATION DU 5-HYDROXYMETHYL-FURFURAL A PARTIR DE SUCRES CÉTOSES OBTENUS PAR ISOMERISATION DE SUCRES ALDOSES.

(57) Abstract : A method for preparing ketose sugars, characterised in that: 1/ at least one aldose sugar or a solution or a suspension of said sugar in water is solubilised, in at least one organic solvent; 2/ the organic solution obtained is brought into contact with a catalyst, in order to convert the aldose into ketose by means of an isomerisation reaction; 3/ then, optionally, the sugar solution obtained is dried; 4/ and finally, optionally, the isomerisation catalyst is removed by filtration.

(57) Abrégé : Procédé de préparation de sucres cétooses, caractérisé en ce que : 1/ on solubilise au moins un sucre de type aldose ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre, dans au moins un solvant organique; 2/ puis on met en contact la solution organique obtenue avec un catalyseur, afin de convertir l'aldose en cétoose par une réaction d'isomérisation; 3/ puis, éventuellement, on sèche la solution de sucres obtenue; 4/ et enfin, éventuellement, on retire le catalyseur d'isomérisation par filtration.

Procédé de préparation du 5-hydroxyméthylfurfural à partir de sucres cétooses obtenus par isomérisation de sucres aldoses.

La présente invention décrit un procédé industriel de production du 5-hydroxyméthylfurfural à partir de sucres cétooses tels que le fructose, le tagatose, le psicose, le sorbose, le tagatose par isomérisation de sucres aldoses tels que le rhamnose, le fucose, le lactose, le galactose, le mannose, l'allose, l'idose, le talose, l'altrose, le gulose ou le glucose, puis déshydratation des mélanges d'aldoses et cétooses.

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est une matière première pour la chimie. Il peut être transformé en 2,5 diméthyle furan qui est un biocarburant liquide. Il peut aussi être converti en acide 2,5 furan dicarboxylique qui peut servir à remplacer l'acide téréphtalique dans la production de polyesters.

Différentes voies de synthèse sont envisageables pour obtenir le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). La synthèse du HMF est basée sur une triple déshydratation acidocatalysée de sucres hexoses sous leur forme monomère, principalement le glucose et le fructose.

Il a été décrit qu'il était possible d'obtenir le HMF directement à partir de polysaccharides, notamment à partir de la cellulose, d'amidon ou d'inuline, ou de glucose, mais la meilleure méthode décrite à ce jour est celle basée sur la déshydratation du fructose. En effet, lorsque la déshydratation est menée sur un céto-hexose, tel que le fructose, la réaction est plus efficace et sélective. Cependant, l'utilisation de cette voie est aujourd'hui limitée par le coût du fructose, supérieur à celui du glucose.

A partir d'aldo-hexoses (tels que le glucose), l'isomérisation en céto-hexose est l'étape limitante du processus. L'obtention du HMF directement à partir de polysaccharides ou de glucose requiert alors l'emploi de catalyseurs métalliques souvent toxiques, tels que ceux à base de chrome, notamment pour obtenir des rendements en HMF supérieurs à 50%. Ces catalyseurs peuvent être utilisés en solution (catalyse homogène), ce qui rend leur récupération problématique. Un procédé de préparation de HMF consommant des métaux de transition, nobles ou précieux, n'est donc pas viable sur le plan industriel. Une forme solide de catalyseur permet une récupération plus aisée par simple filtration ou centrifugation, mais cette récupération est très souvent partielle. De plus, derrière la formation du HMF, la déshydratation peut conduire à des coproduits, tels que des polymères insolubles, appelés humines ou acides humiques. Dans un procédé industriel, il est très important de trouver les conditions opératoires permettant d'éviter la formation de coproduits, qui entraînent une diminution de la sélectivité, mais également peuvent boucher le réacteur ou désactiver le catalyseur.

L'accès à une source économique de fructose utilisable pour la préparation du HMF permettrait de lever ces inconvénients.

Industriellement, le fructose est obtenu par isomérisation du glucose avec une enzyme telle que la glucose isomérase. Dans les conditions industrielles, la conversion à l'équilibre est de 50%, ce qui rend nécessaire un processus de séparation chromatographique afin d'obtenir le produit industriel, un sirop contenant 55% de fructose. L'enzyme est utilisée sous une forme

immobilisée. Elle est préparée au niveau industriel sous la forme de colonne, dont la durée de demi-vie n'excède pas 200 jours, ce qui rend le procédé peu flexible et la productivité de l'enzyme faible. De plus, les sirops
5 obtenus doivent aussi être conservés, de façon à éviter toute contamination par des traces d'enzyme. Ces inconvénients limitent l'utilisation de sirops riches en fructose pour la production de HMF.

La préparation de fructose peut aussi être envisagée par
10 isomérisation du glucose par action de catalyseurs chimiques. L'isomérisation en solution aqueuse des aldoses par action de bases, telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , MgO , CaO est connue depuis longtemps. Cette réaction d'isomérisation, est connue sous le nom de Conversion de
15 Lobry de Bruyn-Van Ekenstein d'après le nom de ses inventeurs (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 1895 (14) 203). Malgré l'utilisation de catalyseurs peu onéreux, ces procédés présentent les inconvénients d'être peu productifs (utilisation de solutions aqueuses de glucose
20 peu concentrées : inférieur à 10% en poids), d'utiliser des concentrations de catalyseur élevées (de 10 à 25% en poids par rapport au glucose) et de dégrader les sucres de façon aléatoire, donnant ainsi de faibles rendements et nécessitant des étapes complexes d'extraction, afin
25 d'éliminer les produits de dégradation.

Une autre famille de procédés utilise l'aluminate de sodium (voir les brevets US 3 256 270 et FR 2 862 973). Ces procédés, bien que permettant d'obtenir des rendements plus élevés et des produits plus purs, ne sont
30 pas acceptables industriellement à cause des grandes quantités de catalyseur utilisées (jusqu'à 1 équivalent en poids par rapport au glucose) et de la difficulté liée à l'élimination du catalyseur en fin de réaction par

filtration. Cette étape peut se trouver facilitée si elle est réalisée à basse température et qu'elle est précédée par une étape de neutralisation permettant de transformer le catalyseur en une forme moins soluble dans l'eau. De plus, la réutilisation du catalyseur après retraitement n'a pas été démontrée. Cette stratégie n'est donc pas envisageable économiquement, puisque le catalyseur ne peut, sans retraitement préalable, être réutilisé dans une réaction d'isomérisation.

10 JP 4360693A décrit la préparation de sucres cétoles par isomérisation d'un sucre de type aldose avec, comme catalyseur, une xylose isomérase dans un solvant contenant de l'eau et du butanol.

En dépit des nombreuses recherches réalisées jusqu'à ce jour, un procédé efficace de production du HMF utilisant une source économique de sucre, tel que le glucose, reste à trouver. Afin de pallier les nombreux inconvénients liés à l'étape d'obtention de cétoles, tels que le fructose, il était utile de mettre au point un procédé simple et économique de préparation de fructose ou de cétoles utilisables pour la production du HMF.

Le but de la présente invention est ainsi de remédier aux inconvénients des procédés connus.

Un premier aspect de l'invention concerne un procédé de préparation de sucres cétoles. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste à solubiliser dans au moins un solvant, au moins un sucre de type aldose, ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre, puis de mettre en contact la solution obtenue avec un catalyseur, afin de convertir l'aldose en cétole par une réaction d'isomérisation puis, éventuellement, à sécher la solution de sucres obtenue. Lorsqu'un catalyseur

solide est utilisé, le mélange de sucres obtenu est récupéré après élimination du catalyseur par filtration ou centrifugation. La solution de sucres peut alors être utilisée dans une réaction de déshydratation pour la
5 préparation de HMF.

II a été constaté que ce procédé d'isomérisation d'aldose en cétose permettait d'atteindre des sélectivités en cétose pouvant atteindre 100%. De plus, lorsqu'un catalyseur hétérogène est utilisé, tel qu'un catalyseur à
10 base de sels d'aluminium, la filtration est facilitée et est réalisée sans neutralisation préalable. Le catalyseur ainsi récupéré peut être réutilisé directement dans une nouvelle réaction d'isomérisation. Le procédé ne consomme alors pas de métal, comme c'est le cas dans l'état de
15 l'art.

Une voie préférée de l'invention consiste, dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur hétérogène et d'une solution ou dispersion d'aldose dans l'eau, à placer le milieu réactionnel sous vide partiel avant l'opération de
20 filtration du catalyseur. Ainsi, le milieu réactionnel ne contient qu'une faible quantité d'eau ce qui facilite la récupération du catalyseur par filtration et le rend ainsi réutilisable sans retraitement.

De préférence, également, l'aldose est choisi parmi le
25 glucose, le galactose, le mannose, le rhamnose, le fucose, le lactose.

Avantageusement, on utilisera une source anhydre d'aldose. Cependant, la quantité d'eau tolérable dans le procédé d'isomérisation pourra être comprise entre 0,5 et
30 90% en poids par rapport au poids d'aldose et de préférence entre 0,5 et 35% en poids par rapport au poids d'aldose.

On utilisera comme solvant, tout solvant permettant de solubiliser le sucre ou la solution ou dispersion aqueuse de sucre. Parmi les solvants utilisables, on citera le DMSO, les polyols, tels que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le glycérol ou un de ses dérivés, le dioxane, les alcools, tels que l'isopropanol, les alcools amyliques, le tertio butanol, le butanol, l'éthanol et le méthanol.

On préférera tout particulièrement le DMSO, le butanol ou l'isopropanol.

On préférera également les mélanges de DMSO et de propylène glycol ou d'éthylène glycol.

Le catalyseur pourra être homogène, c'est-à-dire soluble dans le milieu réactionnel, ou hétérogène, c'est-à-dire dispersé dans le milieu réactionnel. Comme catalyseurs on utilise, les bases aqueuses telles que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , MgO , CaO . On citera également les catalyseurs à base d'aluminium, tels que l'aluminate de sodium ou de potassium, les sels d'étain, de fer, de zinc ou de titane, les zéolithes, les argiles ou montmorillonites, les spinelles.

Dans le cas de l'utilisation de base aqueuse, la proportion molaire de base ajoutée à la solution organique d'aldose est comprise entre 0,01 et 1 et, de préférence, comprise entre 0,01 et 0,07 par rapport à l'aldose.

Dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur hétérogène, la proportion molaire de base ajoutée à la solution organique d'aldose est comprise entre 0,1 et 1 et, de préférence, comprise entre 0,5 et 0,7 par rapport à l'aldose.

Bien que le procédé puisse être utilisé sur un large éventail de températures et de durées, la conversion de l'aldose en cétose est réalisée à une température comprise entre 15 et 70°C pendant 0,5 à 20 h et de
5 préférence entre 50 et 55°C pendant 2 à 4 h.

Avantageusement, une fois la réaction d'isomérisation terminée, on éliminera l'eau du milieu réactionnel sous pression réduite de préférence entre 1 et 500 mbars et à une température, de préférence, inférieure à 70°C.
10 L'élimination de l'eau se fera, de préférence, avant l'opération de filtration du catalyseur hétérogène le cas échéant.

Un second aspect de l'invention concerne l'utilisation des solutions organiques obtenues par le procédé
15 d'isomérisation décrit précédemment pour la préparation de HMF. Notamment, on pourra mettre en contact la solution organique de sucres comportant les cétooses avec un catalyseur acide, afin de réaliser la déshydratation en HMF. Cette réaction, pour des considérations
20 économiques, se fera avantageusement dans le même solvant ou mélange de solvants que celui utilisé pour l'isomérisation. On pourra, cependant, ajouter tout autre solvant supplémentaire permettant de réaliser la réaction de déshydratation.

25 De préférence, on utilisera des solutions organiques de sucres obtenues par le précédent procédé d'isomérisation et ne comportant pas plus de 5% en poids d'eau et tout particulièrement ne comportant pas plus de 2% en poids d'eau.

30 De préférence également, on utilisera comme catalyseur l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

La quantité de catalyseur acide ajouté est, de préférence, choisie de façon à obtenir un pH compris entre 1 et 2,5 d'une solution aqueuse comportant 10% de la solution organique de sucres.

- 5 Bien que la réaction de déshydratation puisse être réalisée sur un large éventail de températures et de durées, la conversion des sucres en HMF est, de préférence, réalisée à une température comprise entre 50 et 170°C pendant 0,5 à 24 h. De préférence, la réaction
- 10 sera réalisée à pression atmosphérique, mais peut également être réalisée sous pression réduite. Cette réaction pourra être réalisée dans un réacteur agité chauffé, mais elle pourra également être réalisée à l'aide d'un réacteur à activation micro-ondes.
- 15 Un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, et ceci en constitue un troisième aspect, consiste en un procédé de préparation du HMF, caractérisé en ce qu'il consiste à solubiliser dans au moins un solvant, au moins un sucre de type aldose, ou une solution ou une
- 20 suspension dans l'eau de ce sucre, puis de mettre en contact la solution organique obtenue avec au moins un catalyseur hétérogène, afin de convertir l'aldose en cétose par une réaction d'isomérisation réalisée de préférence à pression atmosphérique, à une température
- 25 comprise de préférence entre 40 et 70°C pendant 4 à 20 h. Le mélange de sucres obtenu est séché à une température inférieure à 70°C sous pression réduite, puis il est récupéré après élimination du catalyseur par filtration. Le catalyseur solide est alors directement réutilisable
- 30 dans une nouvelle réaction d'isomérisation sans prétraitement. On pourra ensuite, éventuellement, ajouter un solvant ou un mélange de solvants, de façon à obtenir une solution organique de sucre comportant de 5 à 15% en

poids de sucres. Tout particulièrement, on préférera obtenir cette concentration de sucres par ajout de DMSO, de butanol ou d'isopropanol. On ajoute ensuite un catalyseur acide, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique à la solution de sucres obtenue de façon à obtenir un pH compris entre 1 et 2,5, puis à placer la solution de sucres acide à une température comprise entre 50 et 170°C, éventuellement sous pression réduite, jusqu'à obtention d'une solution organique de HMF.

De préférence, on utilisera comme catalyseur hétérogène de l'aluminate de sodium dans une concentration molaire comprise de préférence entre 0,5 et 1 équivalent par rapport à l'aldose de départ.

De préférence, on utilisera comme solvant ou mélange de solvants, le DMSO, l'isopropanol, un mélange de DMSO et d'éthylène glycol ou de propylène glycol pour la réaction d'isomérisation.

Un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, et ceci en constitue un quatrième aspect, consiste en un procédé de préparation du HMF n'utilisant pas de métal de transition, et caractérisé en ce qu'il consiste à solubiliser dans au moins un solvant, au moins un sucre de type aldose, ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre, puis d'ajouter à la solution organique obtenue au moins un catalyseur basique choisi parmi les hydroxydes ou oxydes alcalins ou alcalino-terreux, tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH, MgO, CaO, de préférence, dans des concentrations comprises entre 0,02 et 0,1 équivalent molaire par rapport à l'aldose, afin de convertir l'aldose en cétose par une réaction d'isomérisation réalisée, de préférence, à une température comprise entre 40 et 70°C à pression atmosphérique pendant 4 à 10 h. Le

mélange de sucres obtenu est, éventuellement, séché à une température inférieure à 70°C sous pression réduite. Avant, ou après l'opération de séchage, on pourra, éventuellement, ajouter un solvant ou mélange de solvants de façon à amener la concentration en sucres entre 5 et 15% en poids. On préférera, tout particulièrement, atteindre cette concentration par ajout de DMSO, de butanol ou d'isopropanol. Ensuite, on ajoute à la solution de sucres un catalyseur, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, de façon à obtenir un pH compris entre 1 et 2,5. Puis, on place la solution de sucres acide à une température comprise entre 50 et 170°C, éventuellement sous pression réduite, jusqu'à obtention d'une solution organique de HMF.

De préférence, on préférera utiliser comme solvant ou mélange de solvants, le DMSO, le butanol, l'isopropanol, un mélange de DMSO et d'éthylène glycol ou de propylène glycol pour la réaction d'isomérisation.

Il a été constaté que dans les deux derniers aspects du procédé de préparation du HMF, la dégradation des sucres est très limitée au point d'obtenir des rendements en HMF pouvant atteindre 96%. De plus, dans le dernier cas, aucun catalyseur métallique onéreux ou toxique n'est utilisé, ni consommé, ce qui en facilite la mise en œuvre au niveau industriel pour des raisons à la fois économiques et environnementales.

Enfin, les solutions organiques de HMF obtenues peuvent être utilisées directement ou après élimination des solvants dans d'autres réactions de transformation du HMF, notamment dans des réactions d'oxydation pour par exemple produire de l'acide furan 2,5 dicarboxylique, du 2,5 diformyl furan ou de l'acide ou de l'anhydride

maléique. Il est également possible d'utiliser le HMF pour la production d'acide formique, d'acide succinique, d'acide lévulinique. Le HMF peut également être hydrogéné en diméthyle furan.

- 5 Afin d'illustrer le procédé correspondant à la présente invention, les exemples suivants sont rapportés.

Exemple 1 : Procédé de préparation de cétooses à partir d'aldose

Protocole :

- 10 On prépare une solution organique comprenant 100 g de glucose et éventuellement de l'eau. La suspension ou solution obtenue est chauffée sous agitation jusqu'à 55°C. On ajoute ensuite le catalyseur d'isomérisation. La température est maintenue à 55°C pendant 3 h.
- 15 La composition en aldose résiduel et en cétoose basée sur l'extrait sec de la solution organique de sucres est mesurée par HPLC.

Tableau 1 : Résumé des essais

Essai	Eau (g)	Solvants (g)	Catalyseur (éq. mol.)*
1	0	DMSO (120)	NaOH (0,07)
2	43	DMF/Propylène glycol (36/84)	NaOH (0,07)
3	43	DMA/Propylène glycol (36/84)	NaOH (0,07)
4	43	CH ₃ CN/Propylène glycol (36/84)	NaOH (0,07)
5	0	DMSO (120)	NaAlO ₂ (0,7)
6	43	DMSO/propylène Glycol (36/84)	NaAlO ₂ (0,7)
7	43	DMSO (120)	NaOH (0,07)
8	43	DMSO (120)	NaAlO ₂ (0,7)
9	43	Glycérol (120)	NaAlO ₂ (0,7)
10	163	DMSO / Glycérol (36/84)	NaAlO ₂ (0,7)
11	163	-	NaOH (0,07)
12	43	DMSO/Propylène glycol (36/84)	KOH (0,07)
13	43	DMSO/Propylène glycol (36/84)	-**
14	43	DMSO/propylène Glycol (36/84)	NaOH (0,07)
15	43	Isopropanol/Propylene glycol (36/84)	NaOH (0,07)
15	43	Isopropanol/Propylene glycol (36/84)	NaOH (0,07)
16	43	Isopropanol (120)	NaOH (0,07)

- * Equivalent molaire par rapport à l'aldose introduit
- ** Catalyseur récupéré à l'essai 6. Le catalyseur est récupéré à l'essai 6 après séchage préalable du milieu réactionnel à 60°C sous 50 mbar pendant 1 h.

5

Tableau 2 : Résultat des essais

Essai	Conversion Glucose (%)	Rendement Fructose (%)	Sélectivité Fructose (%)
1	44,5	24,1	54,2
2	54	17,4	32,2
3	62,8	17,2	27,4
4	55,2	20,1	36,4
5	45,5	14,1	30,9
6	65,9	41,2	62,5
7	51	23,2	45,5
8	79,8	28,9	36,1
9	79	21,4	27,2
10	55,7	35,8	64,3
11	41,2	21	51
12	36,7	36,7	100
13	61,3	16,2	26,4
14	49,6	27,1	54,7
15	52,7	26,6	50,5
16	32	22,9	71,5

Exemple 2 : Procédé de préparation du HMF à partir de cétooses et d'aldoses

Protocole :

A une solution organique de sucre issue du procédé d'isomérisation précédent, éventuellement, on sèche la solution organique par mise sous pression réduite à 50 mbar à une température de 60°C pendant 1 h, jusqu'à obtention d'une quantité d'eau inférieure à 5% en poids (séchage préalable dans le tableau 3). On ajoute ensuite éventuellement du DMSO (dilution 1/5), puis on ajoute de l'acide chlorhydrique de façon à amener le pH d'une solution aqueuse à 10% de solution organique de sucres issue de l'isomérisation à une valeur comprise entre 1 et 2,5. La solution acide de sucre est ensuite chauffée soit

pendant 2 mn au micro-onde à une puissance de 700 Watts, soit à l'aide d'un bain d'huile pendant 1 h à 150°C à pression atmosphérique.

La conversion des sucres et le rendement en HMF basée sur l'extrait sec de la solution organique de sucres sont mesurés par HPLC.

Tableau 3 : Résumé des essais

Essai	Séchage préalable	Micro-onde (MO) ou Chauffage thermique (TH)
1	Non	TH
2	Non	MO
3	Non	MO
4	Non	MO
5	Non	TH
6.1	Oui	MO
6.2	Oui	TH
7	Non	TH
8	Non	TH
9	Non	TH
10	Non	MO
11	Non	TH
12	Non	MO
13	Oui	MO
14	Oui	MO

Tableau 4 : Résultats des essais

Essai	Conversion Glucose (%)	Conversion Fructose (%)	Rendement HMF * (%)
1	73,8	100	43,5
2	47,7	100	41,6
3	60,4	66,5	50,2
4	58,7	65,3	45,2
5	98,3	100	61,8
6.1	100	100	96,1
6.2	100	100	82,3
7	72,2	100	48,5
8	100	100	61,6
9	100	96	39,4
10	95,4	100	45,5
11	48	100	44,1
12	69,4	81,8	35,1
13	97,2	98,1	77,4
14	66,5	71,2	39,2

* Rendement basé sur la quantité initiale de sucres

Exemple 3 : Procédé de préparation du HMF à partir d'aldose

Protocole :

- 5 On prépare une solution organique comprenant 100 g d'aldose et éventuellement de l'eau. La suspension ou solution obtenue est chauffée sous agitation jusqu'à 55°C. On ajoute ensuite du DMSO (dilution 1/5), puis on ajoute de l'acide chlorhydrique de façon à amener le pH
- 10 d'une solution aqueuse à 10% de solution organique de sucres issue de l'isomérisation à une valeur comprise entre 1 et 2,5. La solution acide de sucre est ensuite chauffée pendant 1 h à 150°C à pression atmosphérique.
- La conversion des sucres et le rendement en HMF basée sur
- 15 l'extrait sec de la solution organique de sucres sont mesurés par HPLC.

Tableau 5 : Résumé des essais

Essai	Catalyseur (éq. mol.)*	Aldose	Rendement HMF (%)
1	NaAlO ₂ (0,7)	Mannose	23,9
2	NaOH (0,07)	Galactose	17,2
3	NaAlO ₂ (0,7)	Lactose	14,6

* Equivalent molaire par rapport à l'aldose introduit.
Solvant : Eau/DMSO/Propylène glycol (43 g / 36 g /84 g)

- 20 Exemple 4 : Utilisation du HMF de l'exemple 2 pour la production d'acide furan 2,5-dicarboxylique

La solution de l'essai 6 de l'exemple 2 est placée sous vide (1 mbar) à 90°C pendant 12 h. Le résidu est repris à l'acétate d'éthyle (3 fois 100 ml) filtré, puis le

filtrat évaporé. 2 g de résidu HMF ainsi obtenu ayant une pureté de 98% sont dissous dans 113 g d'eau. Cette solution est alors introduite progressivement et avec agitation dans un réacteur en verre contenant 0,54 g d'un catalyseur à base de platine, préparé selon la demande de brevet FR 266963. Le pH de la solution est continuellement maintenu à une valeur de 10 par ajout d'une solution aqueuse de soude à 30,5%. Une pression d'oxygène de 1,5 bar est appliquée au mélange et le milieu réactionnel est placé à 80°C pendant 14 h.

L'évolution de la réaction est suivie par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP), les produits étant détectés au moyen d'un spectrophotomètre. En fin de réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration. La phase liquide, incolore, est analysée par CLHP. L'analyse quantitative par étalonnage interne permet de doser le FDA. Le FDA est récupéré selon la technique suivante : on acidifie le milieu réactionnel jusqu'à pH = 1 par addition d'acide chlorhydrique concentré, on sépare le précipité par filtration, on le lave à l'eau froide et on le sèche. La poudre obtenue est pesée et le rendement molaire global est de 0,82 mole de FDA par mole de HMF introduit. La pureté du FDA cristallisé est vérifiée par HPLC et RMN ; elle est supérieure à 99%.

Exemple 5 : Utilisation du HMF de l'exemple 2 pour la production d'anhydride maléique

La solution de l'essai 6 de l'exemple 2 est placée sous vide (1 mbar) à 90°C pendant 12 h. Le résidu est repris à l'acétate d'éthyle (3 fois 100 ml) filtré, puis le filtrat évaporé.

945 mg de résidu HMF ainsi obtenu ayant une pureté de 98% sont dissous dans 15 ml d'un solvant contenant 99% en poids d'acétonitrile et 1% en poids d'acide acétique. Cette solution est alors introduite progressivement dans
5 un réacteur autoclave contenant 99 mg de vanadyl acétylacétonate : $[\text{VO}(\text{acac})_2]$. Une pression d'oxygène de 5 bars est appliquée sur le réacteur et le milieu réactionnel est placé à 90°C pendant 4 h.

L'évolution de la réaction est suivie par Chromatographie
10 Liquide Haute Performance (CLHP), les produits étant détectés au moyen d'un spectrophotomètre. En fin de réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration. La phase liquide, incolore, est analysée par CLHP. L'analyse quantitative par étalonnage interne
15 permet de doser l'anhydride maléique.

Le filtrat est ensuite évaporé et la poudre obtenue est pesée. Le rendement molaire global est de 0,5 mole d'anhydride maléique par mole de HMF introduit.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de sucres cétooses, caractérisé en ce que :
- 5 1/ on solubilise au moins un sucre de type aldose ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre, dans au moins un solvant organique ;
- 2/ puis on met en contact la solution organique obtenue avec un catalyseur, afin de convertir
- 10 l'aldose en cétoose par une réaction d'isomérisation, en utilisant au moins un catalyseur choisi parmi $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH, MgO, CaO, les catalyseurs à base d'aluminium, tels que l'aluminate de sodium ou de potassium, les sels
- 15 d'étain, de fer, de zinc ou de titane, les zéolithes, les argiles ou montmorillonites, les spinelles ;
- 3/ puis, éventuellement, on sèche la solution de sucres obtenue ;
- 20 4/ et enfin, éventuellement, on retire le catalyseur d'isomérisation par filtration.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'aldose est choisi parmi le rhamnose, le fucose,
- 25 le lactose, le galactose, le mannose, l'allose, l'idose, le talose, l'altrose, le gulose ou le glucose.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une solution ou suspension aqueuse d'aldose comprenant entre 0,5 et 90% en poids d'eau par rapport au poids d'aldose et, de préférence, entre 0,5 et 35% en poids d'eau par rapport au poids d'aldose.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise au moins un solvant choisi parmi le DMSO, un polyol, tel que le propylène glycol, l'éthylène glycol, le glycérol ou un de ses dérivés, le dioxane, les alcools, tels que l'isopropanol, les alcools amyliques, le butanol, le tertio butanol, l'éthanol et le méthanol.
5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que :
- on utilise une proportion molaire de catalyseur ajoutée à la solution organique d'aldose comprise entre 0,01 et 1 et, de préférence, comprise entre 0,01 et 0,7 par rapport à l'aldose ;
 - la température de réaction est comprise entre 15 et 70°C et, de préférence, entre 50 et 55°C ;
 - la durée de réaction est comprise entre 0,5 et 20 h et, de préférence, entre 2 et 4 h ;
 - éventuellement, on élimine l'eau du milieu réactionnel sous pression réduite, de préférence, entre 1 et 500 mbars et à une température de préférence inférieure à 70°C. L'élimination de l'eau se fera de préférence avant l'opération de filtration ;
 - le cas échéant, le catalyseur est récupéré par filtration, il est ensuite recyclé dans l'étape 2/ du procédé.

6. Utilisation des solutions organiques de sucres obtenues suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 pour la préparation du 5-hydroxyméthylfurfural.

5

7. Procédé de préparation du 5-hydroxyméthylfurfural, caractérisé en ce que :

1/ on solubilise, dans au moins un solvant, au moins un sucre de type aldose ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre ;

10

2/ puis on met en contact la solution organique obtenue avec au moins un catalyseur hétérogène, afin de convertir l'aldose en cétose par une réaction d'isomérisation réalisée, de préférence, à pression atmosphérique, à une température comprise, de préférence, entre 40 et 70°C pendant 4 à 20 h ;

15

3/ on sèche le mélange de sucres obtenu à une température inférieure à 70°C sous pression réduite ;

20

4/ puis on élimine le catalyseur par filtration ;

25

5/ puis, éventuellement, on ajoute un solvant ou un mélange de solvants, identique ou différent du solvant utilisé à l'étape 1/, de façon à obtenir une solution organique de sucre comportant de 5 à 15% en poids de sucres ;

30

6/ puis on ajoute un catalyseur acide, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, à la solution de sucres obtenue de façon à obtenir un pH compris entre 1 et 2,5 ;

7/ puis on place la solution de sucre acide à une température comprise entre 50 et 170°C, éventuellement sous pression réduite, jusqu'à

obtention d'une solution organique de 5-hydroxyméthylfurfural.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le catalyseur récupéré est directement recyclé à l'étape 2 sans prétraitement préalable.
9. Procédé suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'on ajoute du DMSO, du butanol ou de l'isopropanol à l'étape 5/.
10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisé en ce qu'on utilise comme catalyseur de l'aluminate de sodium dans une concentration molaire comprise, de préférence, entre 0,5 et 1 équivalent par rapport à l'aldose de départ.
11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'on utilise comme solvant ou mélange de solvants lors de l'étape 1/ le DMSO, le butanol ou l'isopropanol, un mélange de DMSO et d'éthylène glycol ou de propylène glycol.
12. Procédé de préparation du 5-hydroxyméthylfurfural, caractérisé en ce qu'il ne comporte pas l'emploi de métal de transition, dans lequel :
- 1/ on solubilise, dans au moins un solvant, au moins un sucre de type aldose ou une solution ou une suspension dans l'eau de ce sucre ;
 - 2/ puis on ajoute à la solution organique obtenue au moins un catalyseur basique choisi parmi : $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH, KOH, MgO, CaO, de préférence, dans des concentrations comprises entre 0,02 et 0,1 équivalent molaire par rapport à l'aldose, afin

- de convertir l'aldose en cétose par une réaction d'isomérisation réalisée, de préférence, à une température comprise entre 40 et 70°C à pression atmosphérique pendant 4 à 10 h ;
- 5 3/ éventuellement, on sèche le mélange de sucres obtenu à une température inférieure à 70°C sous pression réduite ;
- 4/ éventuellement, on ajoute un solvant ou mélange de solvants, identique ou différent de celui de l'étape 1/, de façon à amener la concentration en sucres entre 5 et 15% en poids
- 10 5/ puis on ajoute un catalyseur acide, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, à la solution de sucres obtenue, de façon à obtenir un
- 15 pH compris entre 1 et 2,5 ;
- 6/ puis on place la solution de sucres acide à une température comprise entre 50 et 170°C, éventuellement sous pression réduite, jusqu'à
- 20 obtention d'une solution organique de 5-hydroxyméthylfurfural.
13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que les étapes 3/ et 4/ sont inversées.
- 25 14. Procédé suivant la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce qu'on ajoute du DMSO, du butanol ou de l'isopropanol à l'étape 4/.
15. Procédé suivant l'une quelconque des revendications
- 30 12 à 14, caractérisé en ce qu'on utilise, comme solvant ou mélange de solvants lors de l'étape 1/, le DMSO, le butanol, l'alcool amylique, l'isopropanol, un mélange de DMSO et d'éthylène glycol ou de propylène glycol.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/000444

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07H3/02 C07D307/50 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) C07H 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, 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.
A	JP 4 360693 A (JAPAN MAIZE PROD) 14 December 1992 (1992-12-14) the whole document	1-15
A	----- STEPHEN J. ANGYAL: "The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Transformation and Related Reactions", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, vol. 215, 2001, pages 1-14, XP009157054, the whole document -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 11 February 2013		Date of mailing of the international search report 18/02/2013
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 Nikolai, Joachim

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2012/000444

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4360693	A	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/000444

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07H3/02 C07D307/50 ADD.</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07H C07D</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>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</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
<p>Catégorie*</p>	<p>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</p>	<p>no. des revendications visées</p>
<p>A</p>	<p>JP 4 360693 A (JAPAN MAIZE PROD) 14 décembre 1992 (1992-12-14) le document en entier</p>	<p>1-15</p>
<p>A</p>	<p>----- STEPHEN J. ANGYAL: "The Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein Transformation and Related Reactions", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, vol. 215, 2001, pages 1-14, XP009157054, le document en entier</p> <p>-----</p>	<p>1-15</p>
<p><input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p>		<p>"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</p>
<p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p>		<p>"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</p>
<p>"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)</p>		<p>"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</p>
<p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p>		<p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>		
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p>
<p>11 février 2013</p>		<p>18/02/2013</p>
<p>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</p>		<p>Fonctionnaire autorisé Nikolai, Joachim</p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/000444

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 4360693	A	14-12-1992	AUCUN

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

RESUME

L'acide furan-2,5-dicarboxylique (FDCA) a été répertorié en 2010 comme l'une des 10 principales molécules bio-sourcées, pouvant servir de bloc de construction moléculaire pour remplacer l'acide téréphtalique d'origine pétrochimique, dans la production des polyesters à base de végétal. Ce composé fait partie de la famille des furanes et est obtenu après déshydratation et oxydation de sucres. Une des voies de synthèse utilise un intermédiaire clé, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). Cependant, il n'existe aujourd'hui aucune production industrielle du HMF, en raison de sa réactivité intrinsèque. La formation de ce composé représente ainsi une des étapes limitantes dans la production de FDCA. Dans ce contexte, nous avons envisagé de nouvelles stratégies de synthèse du HMF économiquement favorables et respectueuses de l'environnement. L'étude de la déshydratation des monosaccharides présents en abondance dans la biomasse lignocellulosique a tout d'abord été effectuée. Les voies de synthèse ont été choisies dans la perspective d'un possible dimensionnement industriel et les coûts de production ont été minimisés afin d'obtenir le HMF à un prix compétitif. Des cristaux de HMF d'une pureté suffisante, pour une application industrielle, ont ainsi été fournis à partir de D-fructose, après une synthèse dans le diméthylsulfoxyde sans catalyseur et une extraction liquide-liquide du composé. Le recyclage des solvants organiques utilisés pour la synthèse et pour l'extraction représente un réel avantage du procédé. A partir de D-glucose, la synthèse en milieu organique en deux étapes, sans purification intermédiaire, mais avec seulement une filtration, fournit un sirop de HMF concentré. Le catalyseur utilisé pour l'étape d'isomérisation du D-glucose en D-fructose a été recyclé avec succès. La conversion directe de la cellulose en HMF, dans un milieu contenant un solvant organique, a ensuite été abordée. La stratégie mise en place s'inscrit dans une démarche d'éco-conception visant à obtenir le HMF à partir de biomasse lignocellulosique, sans traitement préalable. L'accessibilité de la cellulose par sa solubilisation dans le milieu réactionnel est le premier défi à relever pour sa conversion ultérieure. La combinaison d'un catalyseur chloré et d'un système composé d'un sel d'ammonium et d'un solvant organique a été efficace pour produire le HMF. Du point de vue de la chimie durable, ce procédé présente de réels avantages tels que l'utilisation de réactifs (sel d'ammonium et catalyseur) peu onéreux et une production de HMF à partir de matières premières renouvelables. L'adaptation de cette méthode à la biomasse lignocellulosique a fourni des rendements modestes mais encourageants pour la suite des travaux.

TITRE EN ANGLAIS

DEVELOPEMENT OF METHODOLOGIES FOR THE SYNTHESIS OF HYDROXYMETHYLFURFURAL FROM LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

RESUME EN ANGLAIS

2,5-Furan dicarboxylic acid (FDCA) was listed in 2010 as one of the top 10 bio sourced molecules which can serve as a building block to replace the petrochemical terephthalic acid in the production of polyesters based-plant. This compound belongs to the family of furans and can be obtained after dehydration and oxidation of sugars. One way of synthesis uses a key intermediate, 5-hydroxymethylfurfural (HMF). However, there is currently no commercial production of HMF because of its intrinsic reactivity. The formation of this compound thus represents one of the limiting steps in the production of FDCA. In this context, we have explored new strategies for the synthesis of HMF which could be economically and environmentally favorable. The study of the dehydration of monosaccharides which are abundant in lignocellulosic biomass was first carried out. Synthetic routes have been selected in view of a possible industrial development and in order to reduce as possible as we can the cost of production to obtain the HMF at a competitive price. Crystals of HMF with sufficient purity for industrial applications has been supplied from D-fructose after a synthesis in dimethylsulfoxide without catalyst and after a liquid-liquid extraction. Recycling of organic solvents used for the synthesis and the extraction represents a real benefit for this process. From D-glucose, a synthesis in organic medium in two steps without purification but only filtration afforded a syrup of concentrated HMF. The catalyst used for the isomerization step of the D-glucose into D-fructose was successfully recycled. The direct conversion of cellulose into HMF in a medium composed of an organic solvent was then approached. The implemented strategy is part of an eco-design approach to get the HMF from lignocellulosic biomass, without pretreatment. Accessibility of cellulose by its dissolution in the reaction medium was the first challenge for subsequent conversion. The combination of a chloride catalyst and a system composed of an ammonium salt and an organic solvent was effective to produce HMF. From the view point of sustainable chemistry, this method gathers noticeable advantages such as use of cheap ammonium additive, cheap and naturally abundant metal and allows production of HMF from renewable raw materials. The adjustment method to the lignocellulosic biomass has provided modest but encouraging yields for further work.

DISCIPLINE

Chimie organique

MOTS CLES

5-hydroxyméthylfurfural, D-fructose, D-glucose, cellulose, diméthylsulfoxyde, déshydratation, isomérisation, extraction, solubilisation

INTITULE ET ADRESSE DE L'UNITE DE RECHERCHE

Institut de Chimie Moléculaire de Reims (ICMR - UMR 7312 CNRS)

Case postale 44 UFR des Sciences Exactes et Naturelles BP 1039 51687 Reims Cedex 2