

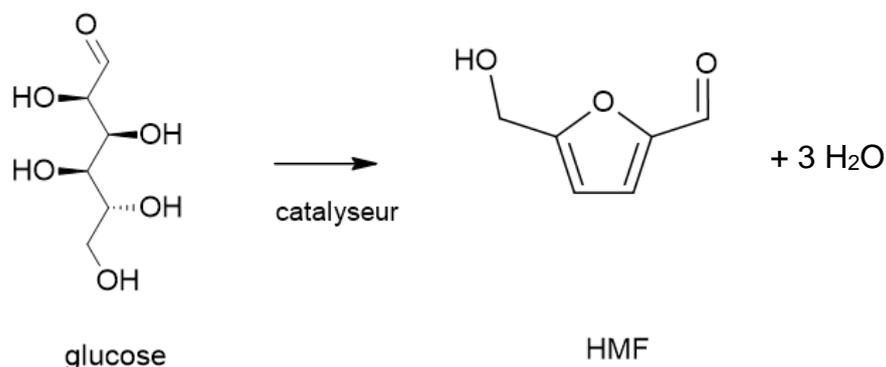
PARTIE 1 commune à tous les candidats (10 points)

Transformation du glucose en HMF

[Spectroscopies IR - Rendement de synthèse - Mécanisme réactionnel - Loi des nœuds, loi d'Ohm]

Étude de la transformation du glucose en HMF à l'échelle du laboratoire

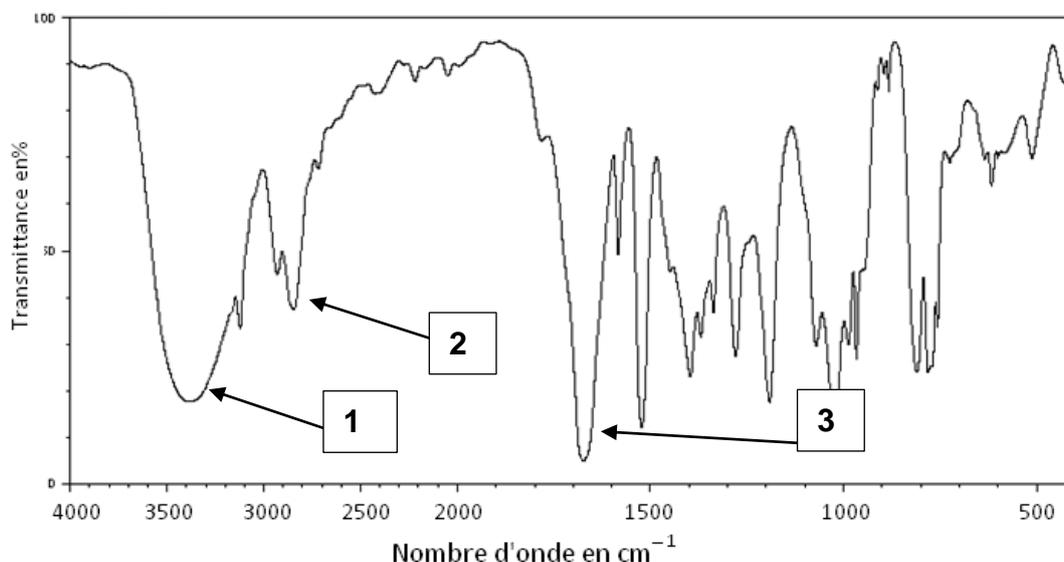
Le glucose peut être déshydraté en HMF (5-hydroxyméthylfurfural).



La réaction est étudiée au laboratoire dans les conditions ci-dessous :

- dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique saturé en chlorure de sodium, on dissout le glucose et on ajoute le solvant organique SBP (2-secbutylphenol) ;
- on ajoute un catalyseur et la solution est agitée et chauffée ;
- après refroidissement, la phase organique contenant l'espèce chimique HMF est séparée du milieu réactionnel puis analysée ;
- on vérifie la nature du produit obtenu par spectroscopie infra-rouge.

On donne ci-dessous le spectre infra-rouge de la molécule de HMF :



Spectre infra-rouge de la molécule de HMF

- 1.1. En utilisant la table spectroscopique simplifiée infra-rouge ci-après, identifier les fonctions associées aux trois raies numérotées de 1 à 3 sur le spectre infra-rouge de la molécule de HMF.

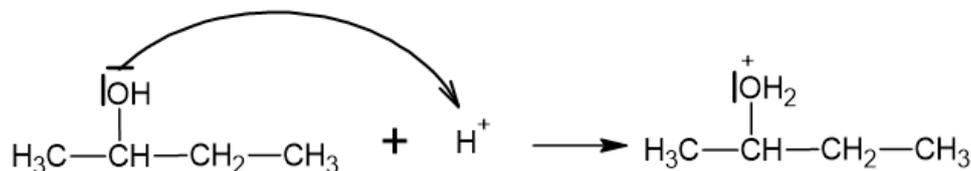
Table spectroscopique simplifiée IR

Liaison	Fonction	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
O-H	Alcool	3 200 - 3 600 (large)
C-H	Aldéhyde	2 650 - 2 810
C=O	Aldéhyde et cétone	1 650 - 1 730
C=O	Acide carboxylique	1 700 - 1 725
C=O	Ester	1 735 - 1 750

Dans un premier temps, afin de comprendre cette réaction de déshydratation, on l'étudie sur un alcool plus simple : le butan-2-ol.

Le **mécanisme réactionnel de la déshydratation du butan-2-ol** en milieu acide est décrit ci-après.

Étape 1

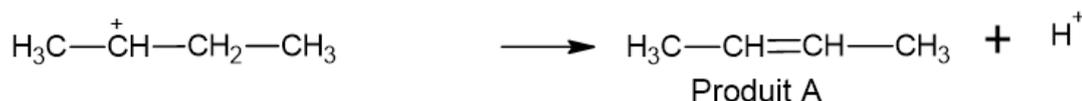


Étape 2



Étape 3

obtention du produit A



ou

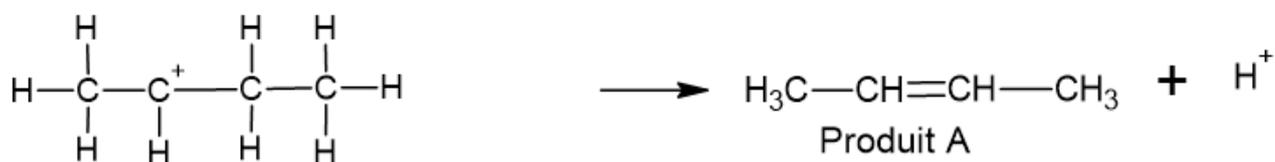
obtention du produit B



1.2. Identifier le catalyseur utilisé lors de la déshydratation du butan-2-ol.

1.3. Le produit A existe sous forme de deux diastéréoisomères de type Z et E. Les représenter par leur formule développée.

1.4. Reproduire l'étape 3 du mécanisme réactionnel (rappelé ci-dessous) et compléter par une ou des flèches courbes expliquant la formation du produit A.



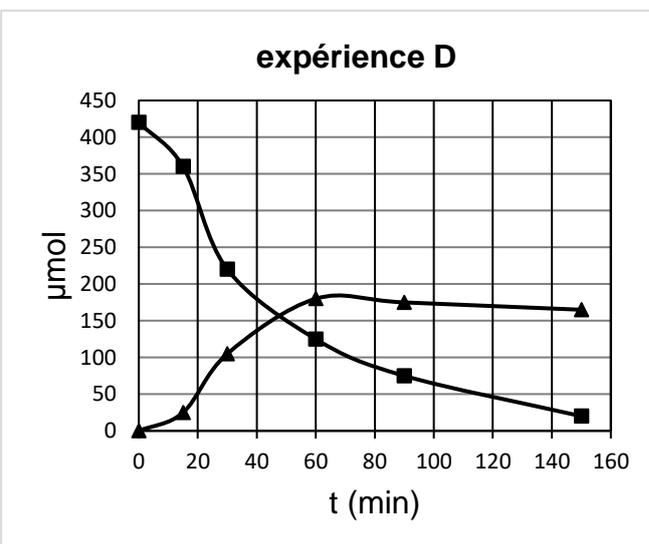
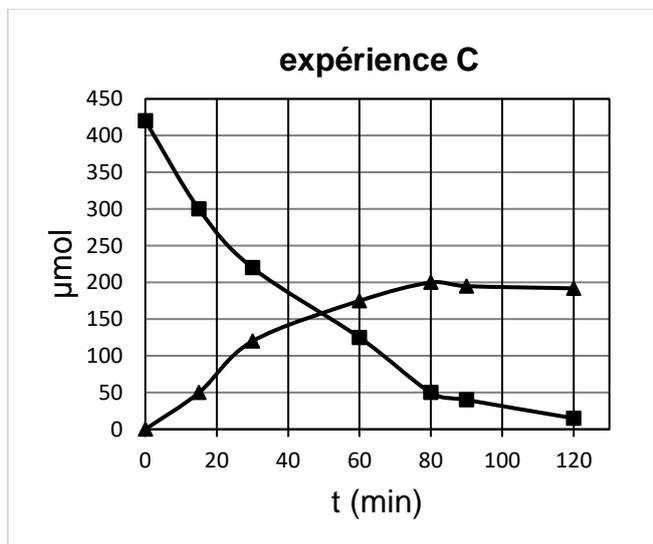
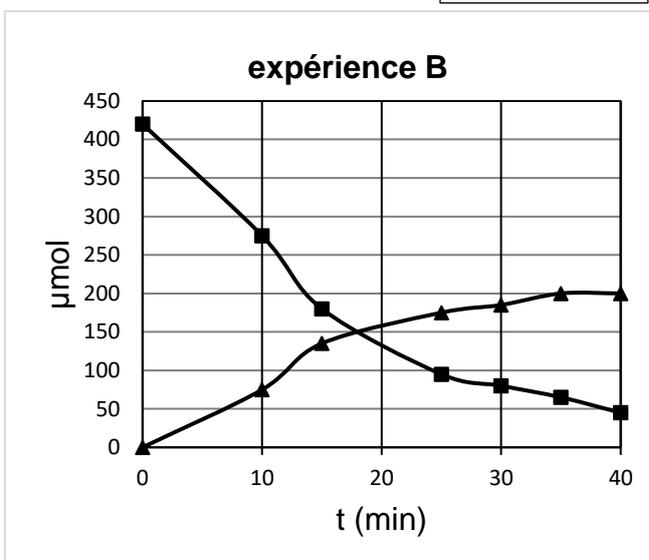
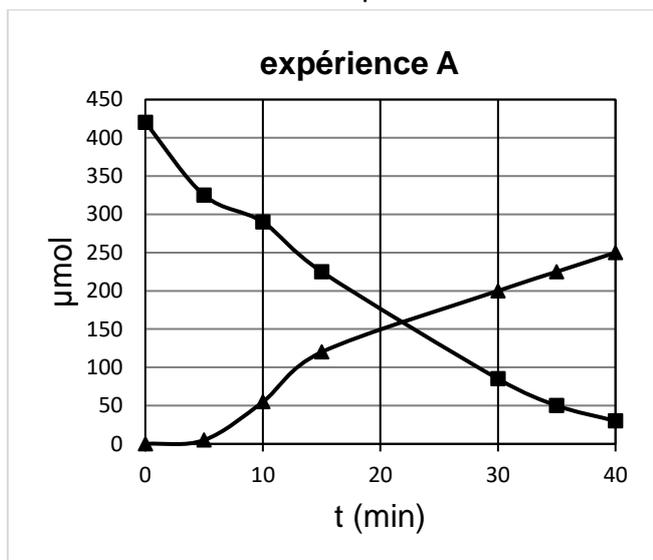
1.5. Lors de l'étape 3 du **mécanisme de la déshydratation du butan-2-ol**, le carbocation peut conduire à une molécule B. Représenter sur votre copie la formule semi-développée de la molécule B.

Dans un second temps, on s'intéresse à l'optimisation de la déshydratation du glucose en HMF. Pour cela, la même transformation du glucose en HMF à l'échelle du laboratoire est réalisée avec quatre catalyseurs différents :

Expérience	A	B	C	D
Catalyseur	HCl + AlCl ₃	HCl + SnCl ₄	HCl + VCl ₃	HCl + GaCl ₃

Les évolutions de la quantité de matière de glucose et de HMF au cours du temps sont mesurées pour ces quatre catalyseurs. Les graphiques suivants représentent l'évolution de la quantité de matière, en μmol , de glucose et de HMF au cours du temps.

(■) Glucose
(▲) HMF



D'après Wang, Tianfu, "Catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural as a potential biorenewable platform chemical" (2014).

1.6. Parmi les expériences A, B, C ou D, choisir le catalyseur qui a été le plus efficace au bout de 40 min pour la production du HMF en justifiant le choix.

1.7. Pour l'expérience retenue, déterminer le rendement de la transformation du glucose en HMF au bout de 40 minutes.

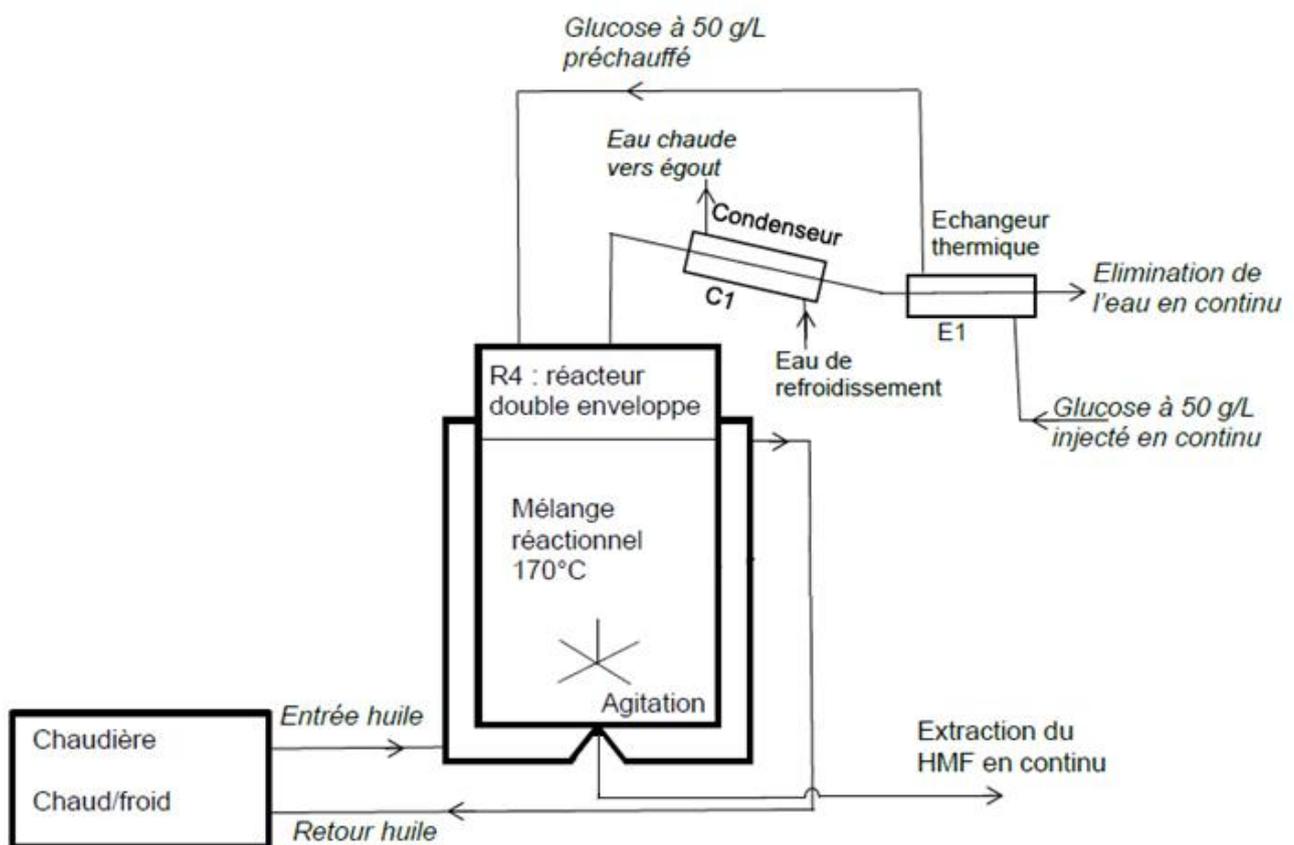
Vers un procédé industriel de production

La synthèse industrielle du HMF est réalisée dans un réacteur à double enveloppe dans laquelle circule de l'huile (fluide caloporteur). Dans le réacteur, le mélange réactionnel est maintenu à la température de 170 °C.

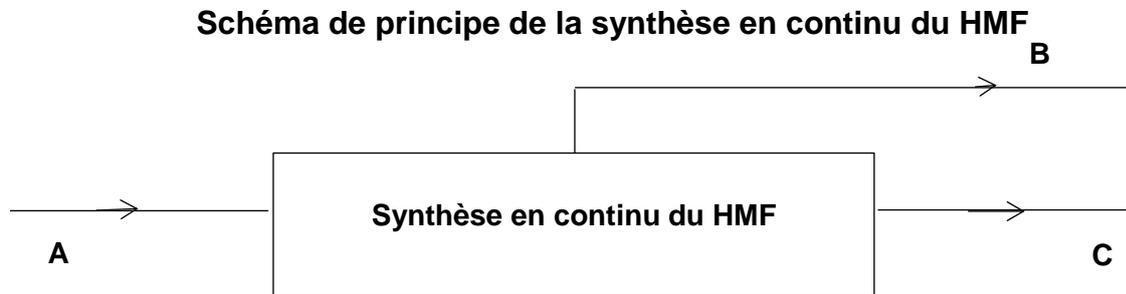
La réaction s'effectue en continu, une solution de glucose est injectée en continu dans le réacteur et le HMF, supposé pur, est extrait en fond de réacteur. La masse de mélange contenu dans le réacteur doit être maintenue constante.

1.8. Justifier la nécessité de contrôler le procédé par au moins deux boucles de régulation sur le réacteur dont la grandeur réglée de chacune sera précisée.

Schéma simplifié du procédé de synthèse en continu du HMF



1.9. En étudiant le **schéma de principe de la synthèse en continu du HMF** ci-après, indiquer sur votre copie le nom des espèces chimiques intervenant dans la synthèse contenue dans chaque flux de matière symbolisés par les lettres A, B et C.



La masse dans le réacteur est maintenue constante, entraînant la conservation des débits massiques entre l'entrée et l'ensemble des sorties. Le débit massique d'eau éliminé, Q_{m_e} , est de $96,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ et le débit de solution aqueuse de glucose injecté sous pression, Q_{m_g} , est de $100,0 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$.

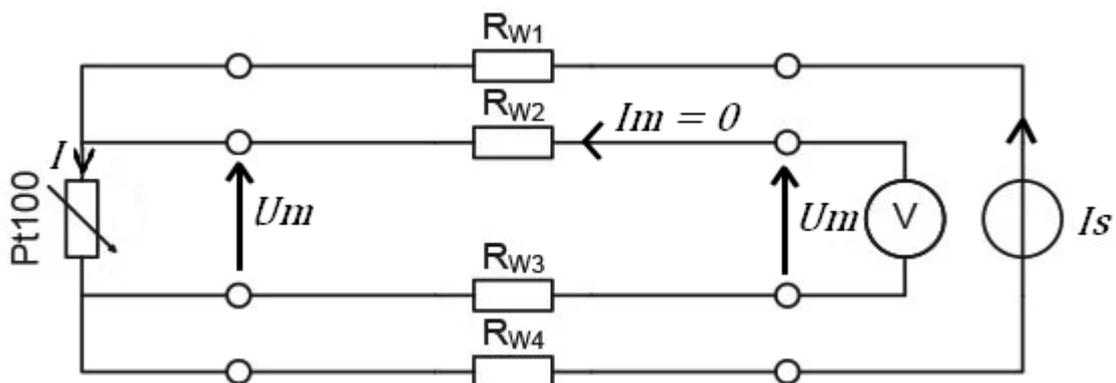
1.10. Déterminer le débit massique $Q_{m_{HMF}}$ de HMF produit.

1.11. La masse volumique du HMF est de $1,24 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$, en déduire que la valeur du débit volumique de HMF est d'environ $2,8 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$.

La température dans le réacteur est mesurée par un capteur-conditionneur étalonné en laboratoire pour délivrer un signal en tension 0-10 V pour une échelle de température 100-200°C. La partie capteur est une sonde résistive « Pt100 » couramment employée dans l'industrie. La valeur de la résistance lue dans des tables pour la température de 170 °C vaut 164Ω .

1.12. Déterminer la sensibilité du capteur-conditionneur en $\text{V}\cdot\text{°C}^{-1}$.

Schéma de montage « 4 fils » entre la sonde Pt100 et le conditionneur



Source : Baumer – Le fonctionnement et la technologie des capteurs de température

Un montage classique comporte 4 fils entre le conditionneur et le capteur. Le conditionneur génère un courant faible $I_s = 10,0 \text{ mA}$ qui est envoyé vers la résistance Pt100 par le fil de résistance R_{w1} et revient par celui de résistance R_{w4} . Le conditionneur mesure la tension U_m aux bornes des deux autres fils. Le courant qui parcourt les résistances R_{w2} et R_{w3} est quasi nul.

1.13. En appliquant la loi des nœuds, déterminer la valeur du courant I parcourant la résistance Pt100.

1.14. Déterminer la valeur de la tension U_m mesurée par le conditionneur pour une température de 170 °C dans le réacteur.