

CYCLOMAT

**Nouveaux matériaux méso-structurés
préparés au moyen de cyclodextrines
pour la transformation catalytique de dérivés furaniques
issus de la biomasse**

Tâche 4:

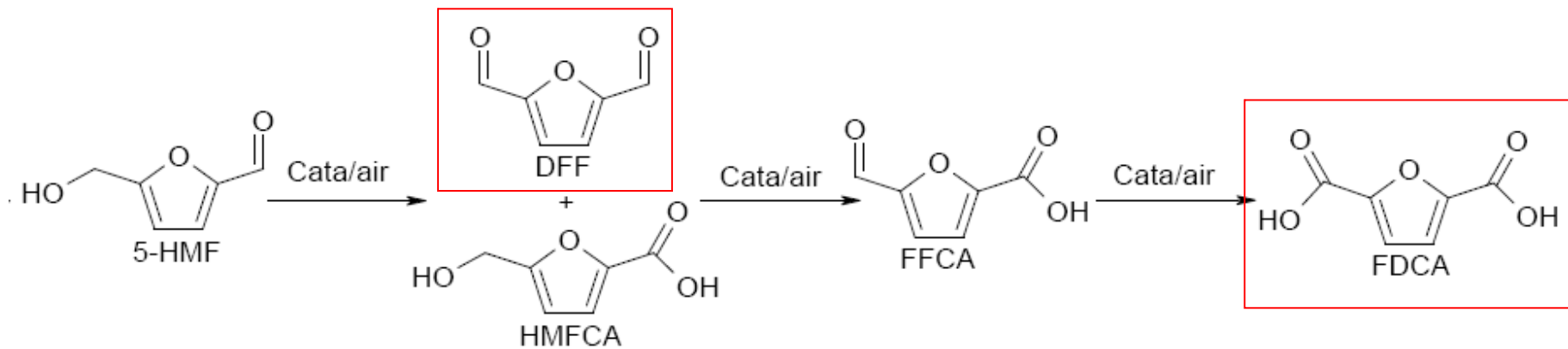
Synthèse et caractérisation de catalyseurs de référence par imprégnation avec des sels métalliques

- Carbones synthétiques ou naturels aux propriétés physico-chimiques différentes
- Préparation de catalyseurs métalliques dispersés Pt, Pd, Ru ... ou bimétalliques PtBi, PdBi ...
par les méthodes classiques d'adsorption et d'échange anionique ou cationique en phase aqueuse

Le prétraitement du carbone et la méthode de préparation peuvent influencer la dispersion métallique et les performances catalytiques

Tâche 5: Evaluation des catalyseurs dans l'oxydation du 5-HMF (5-hydroxymethylfurfural) en FDCA (acide 2,5-furane dicarboxylique) ou DFF (diformyl furane)

HMF peut être converti en FDCA par oxydation
(oxydation de l'alcool et de l'aldéhyde en acides)



- Les dérivés du FDCA pourraient concurrencer l'acide téréphtalique (PET et PBT)
- Par réaction avec des diamines, le FDCA pourrait être à l'origine de nouveaux nylons
- DFF est un monomère important

Méthodes d'oxydation du HMF en FDCA utilisant l'oxygène et des catalyseurs métalliques supportés

Catalyseurs à base de Pt, Pd

- *Vinke (1991), Verdeguer (1993), Davis (2011):*

Réactions réalisées en milieu aqueux basique, 25-60°C, PO₂ = 1-7 bar

→ **la nature de la base et la concentration de la base sont importantes (NaOH/HMF = 4)**

→ **en l'absence de base, dès que le pH devient trop acide, la réaction est inhibée**

- *Lilga (2010):*

Pt/ZrO₂ en milieu neutre
en réacteur continu
(0.08M, 100°C, 10 bar air)

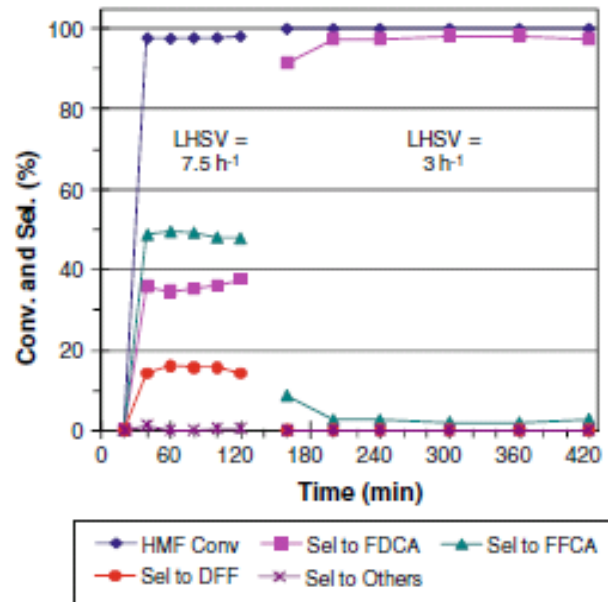


Fig. 7 Flow oxidation of 0.5 wt% HMF at 100 °C and 150 psi air over 5% Pt/ZrO₂. LHSV = 7.5–3 h⁻¹ and GHSV = 300 h⁻¹

Catalyseurs à base d'Au

- *Taarning (2008), Casanova (2009)*: solvant **MeOH/MeONa** ou MeOH, 65-130°C, 4-10 bar
permet de s'affranchir de l'utilisation de quantités importantes de soude
- *Casanova (2009), Gorbanev (2009)*: Au/CeO₂ ou TiO₂ milieu **aqueux alcalin**
mais la stabilité du catalyseur est faible
- *Pasini (2011)*: AuCu/TiO₂ en milieu alcalin
stabilité et résistance à l'empoisonnement améliorée
- *Gupta (2011)*: **Au/hydrotalcite** dans l'eau sans addition de base, 95°C, flux O₂
stables, en tubes de Schlenck sur 1 mmol HMF, HMF/Au = 40
- *Saha (2012)*: Au/TiO₂ et Au/CeO₂ dans **acide acétique** + 1% acide trifluoroacétique, 130°C, 10 bar O₂
conversions améliorées, mais aucune formation de FDCA observée

Catalyseurs à base de Ru

- *Gorbanev (2011):*

Ru(OH)_x sur différents **supports basiques**, MgO > HT > MgAl₂O₄ (basicité)
réaction dans H₂O sans ajout de base, 1-40 bar O₂, T = 140°C

mais libération importante de Mg²⁺ en solution pour MgO et HT

Bilan

- *Réaction réalisée en phase aqueuse en milieu basique dans des conditions relativement douces*
- *ou en milieu neutre sur supports basiques (le choix du support est primordial pour la réaction d'oxydation)*
- *Réaction réalisée avec des solutions aqueuses diluées en raison de la faible solubilité du HMF et du FDCA*
- *En fonction du métal utilisé et des conditions opératoires le schéma réactionnel d'oxydation s'initie de façon différente (alcool ou aldéhyde)*

Réaction d'oxydation catalytique du HMF par l'air

SPR 16 (16 reacteurs Hastelloy C22 15 mL)

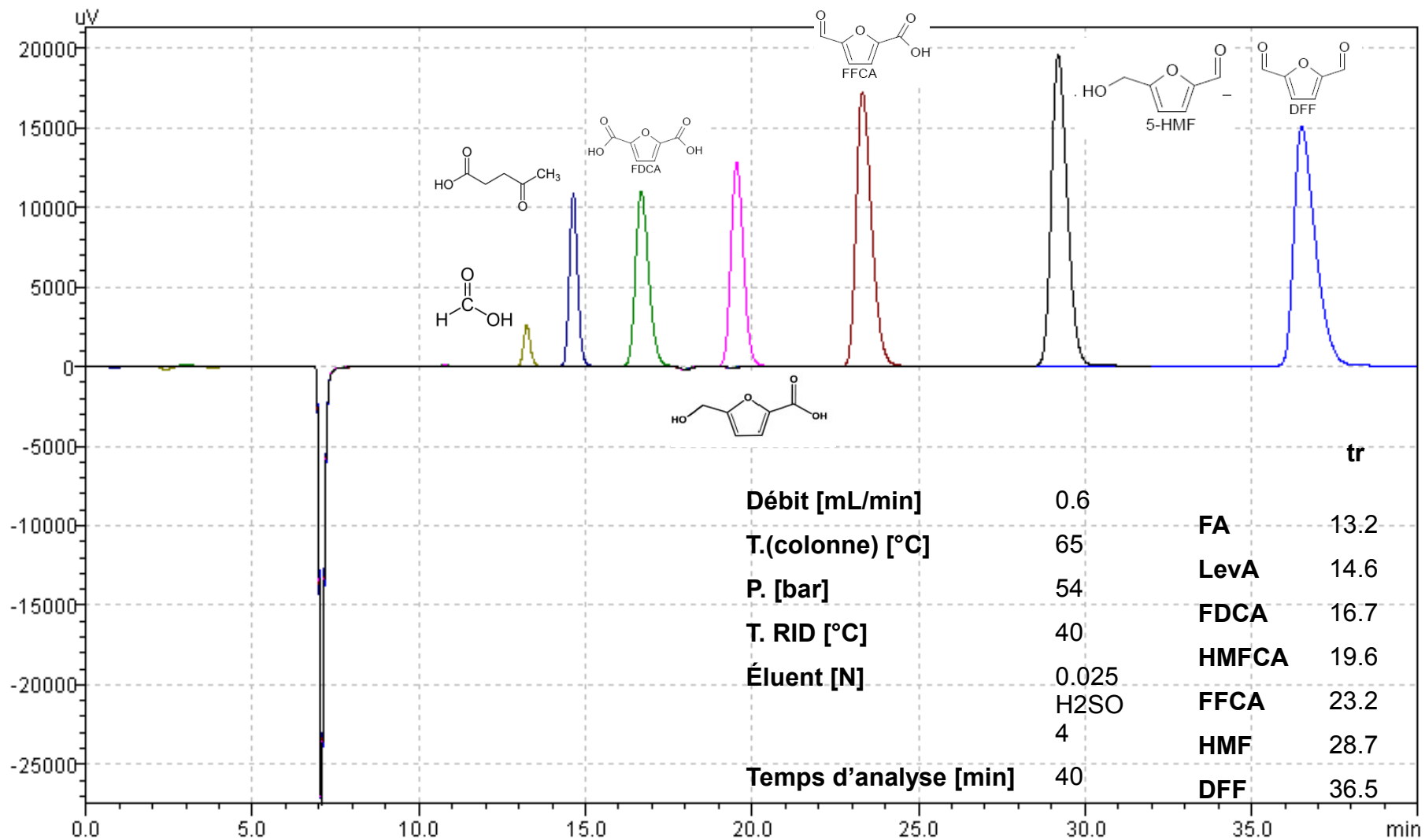


250 mL Hastelloy réacteur batch



- *solution [5-HMF] = 0.100 M*
- *en milieu aqueux basique (neutre)*
- *HMF/métal = 100*
- *T = 25-100°C, P = 10-50 bar air*

Analyse HPLC de l'HMF et de ses produits d'oxydation



Personnel IRCELYON impliqué

BESSION Michèle (DR2)

PINEL Catherine (DR2)

GAILLARD François (DR2): caractérisation des carbones par DTP

BOSSELET Françoise (IE1): Caractérisation par SA DRX des catalyseurs

ETERNOT Marion (IE2): caractérisation des catalyseurs et analyses

AUBERT Guillaume (AI): réaction sous pression et analyses

Post doc X: 18 mois