



# Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène

Hicham Ait Rass

## ► To cite this version:

Hicham Ait Rass. Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10198 . tel-01089717

**HAL Id: tel-01089717**

**<https://theses.hal.science/tel-01089717>**

Submitted on 2 Dec 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N° d'ordre : /2014

Année 2014

**THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON**

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE LYON

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

Présentée par :

**Mr. Hicham AIT RASS**

---

# **Transformation chimique du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique par catalyse hétérogène**

---

Directrice de thèse : **Michèle BESSON**  
Co-directrice de thèse : **Nadine ESSAYEM**

Soutenue publiquement le 16 octobre 2014 devant le jury :

|                               |                                                                                    |                        |
|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>Mr Pascal FONGARLAND</b>   | Professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon1                        | Président              |
| <b>Mme Juliette BLANCHARD</b> | Chargée de Recherches CNRS, HDR, Université Pierre et Marie Curie                  | Rapporteur             |
| <b>Mme Sophie HERMANS</b>     | Professeur et Chercheur Qualifié FNRS, Université catholique de Louvain - Belgique | Rapporteur             |
| <b>Mr Yannich POUILLOUX</b>   | Professeur des universités, Université de Poitiers                                 | Membre                 |
| <b>Mr Andreas REDL</b>        | Ingénieur, Tereos-Syral                                                            | Membre                 |
| <b>Mme Michèle BESSON</b>     | Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1                      | Directrice de thèse    |
| <b>Mme Nadine ESSAYEM</b>     | Directeur de Recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon1                      | Co-directrice de thèse |

Thèse préparée à l'institut de recherche sur la catalyse et l'environnement de Lyon



## **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1**

### **Président de l'Université**

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

## **COMPOSANTES SANTE**

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud–Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## **COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE**

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie-Biochimie

Directeur : Mme C. Felix

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE





*Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet PENTOVAL, financé par le FUI (Fond Unique Interministeriel), le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional), le Conseil Régional de Picardie et le Conseil Régional de Réunion.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Madame Juillette Blanchard et Madame Sophie Hermans pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Pascal Fongarland, Monsieur Yannick Pouilloux et Monsieur Andreas Redl de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Michel Lacroix, Directeur de l'IRCELYON, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Je tiens particulièrement à remercier ma directrice de thèse Michèle Besson. Tout au long des mes trois années de thèse, le savoir, la disponibilité et la confiance qu'elle m'a prodigués m'ont permis de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel. Son expérience précieuse, et l'autonomie qu'elle m'a accordées, m'ont permis de m'épanouir dans mon apprentissage de la recherche. Merci infiniment Michèle.*

*Je tiens à associer à ces remerciements Nadine Essayem, pour ses qualités humaines et scientifiques. Sa disponibilité et son accompagnement au long de la thèse ont rendu ce travail passionnant.*

*J'exprime aussi mes remerciements à l'ensemble des partenaires de projet, spécialement Monsieur Andreas Redl (Tereos-Syral), Thomas Delacroix (Minakem) et Christophe Duquenne (Arkema). Les réunions d'avancement de la thèse étaient toujours très constructives et conviviales.*

*Pour leur collaboration, pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail et pour leur disponibilité, je remercie également Guillaume Aubert, Marion Eternot et Franck Rataboul.*

*Pour les discussions scientifiques que nous avons eues, un café, un repas que nous avons partagés, je tiens à remercier Catherine Pinel, Claude Descorme, Alain Perrard, Loraine Christ et Laurent Djakovitch. Plus généralement, ce sont l'ensemble des équipes de recherches de l'IRCELYON dans leur ensemble que je souhaite remercier, et tout particulièrement Aude-claire, Louis, Thiery, France, Sehbat, Cédric, Nelly, Elie, Dina, Elodie, Wael, Edouard, Gabrielle...*

*Je remercie les services scientifiques : le service d'analyse chimique et texturale (Noëlle Cristin et Pascale Mascunan) et le service central d'analyse (SCA), le service de Microscopie (Mimoun Aouine), le service de diffraction des rayons X (Françoise Bosselet et Yoann Aizac) pour les analyses et les caractérisations indispensables à interpréter mes résultats, pour les discussions et leur gentillesse. Je remercie également l'ensemble des services technique, informatique et administratif.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mes proches, que j'aime très fort. Mes parents tout d'abord, pour m'avoir soutenu quoi qu'il arrive dans les moments difficiles. Mon frère et mes sœurs, mes piliers, qui ont toujours été là pour moi. Mes neveux et mes nièces, qui m'apportent à chaque fois une bouffée de fraîcheur et de joie.*

*Enfin, un grand merci à Hasnaa qui m'a guidé et soutenu sans faille depuis de longues années, et sans qui, le chemin parcouru aurait été tout autre...*



# Table des matières



|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Liste des abréviations.....</b>                                                                           | <b>13</b> |
| <b>Introduction générale.....</b>                                                                            | <b>15</b> |
| <b>Chapitre I : Etude bibliographique .....</b>                                                              | <b>19</b> |
| I   Partie 1 : La biomasse : en quête de trésors cachés.....                                                 | 21        |
| I. 1   La biomasse lignocellulosique : Vers un nouveau concept de bioraffineries .....                       | 21        |
| I. 1. 1)   Composition de la biomasse lignocellulosique.....                                                 | 21        |
| I. 1. 2)   Le concept de la bioraffinerie .....                                                              | 22        |
| I. 2   Procédés de bioraffinage :.....                                                                       | 24        |
| I. 2. 1)   Transformations thermochimiques : .....                                                           | 24        |
| I. 2. 2)   Transformations biochimiques : .....                                                              | 24        |
| I. 2. 3)   Transformations chimiques : .....                                                                 | 24        |
| II   Partie 2 : Production et valorisation du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural .....                   | 29        |
| II. 1   Production et valorisation du furfural .....                                                         | 29        |
| II. 1. 1)   Propriétés physico-chimiques du furfural .....                                                   | 29        |
| II. 1. 2)   Production du furfural.....                                                                      | 30        |
| II. 1. 3)   Mécanisme d'obtention du furfural : .....                                                        | 30        |
| II. 1. 4)   Procédés industriels d'obtention du furfural : .....                                             | 33        |
| II. 1. 5)   Vers de nouveaux systèmes catalytiques : .....                                                   | 33        |
| II. 1. 6)   Voies de valorisation du furfural : .....                                                        | 34        |
| II. 2   Production et valorisation du 5-hydroxyméthylfurfural .....                                          | 35        |
| II. 2. 1)   Propriétés physico-chimiques du HMF.....                                                         | 35        |
| II. 2. 2)   Voies d'obtention du HMF .....                                                                   | 36        |
| II. 2. 3)   Valorisations du HMF.....                                                                        | 42        |
| III   Partie 3 : Hydroxyméthylation du furfural en HMF .....                                                 | 47        |
| III. 1   Les dérivés furaniques .....                                                                        | 47        |
| III. 2   La réaction d'hydroxyalkylation en milieu acide .....                                               | 48        |
| III. 2. 1)   Hydroxyalkylation des composés aromatiques.....                                                 | 49        |
| III. 2. 2)   Hydroxyalkylation des dérivés furaniques.....                                                   | 54        |
| IV   Partie 4 : Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique.....                         | 63        |
| IV. 1   Par catalyse homogène.....                                                                           | 63        |
| IV. 1. 1)   En présence d'un agent oxydant .....                                                             | 63        |
| IV. 1. 2)   En présence de sels de métaux solubles.....                                                      | 64        |
| IV. 1. 3)   Intérêt et limitations .....                                                                     | 66        |
| IV. 2   Par catalyse hétérogène .....                                                                        | 67        |
| IV. 2. 1)   Catalyseurs à base de Pt.....                                                                    | 67        |
| IV. 2. 2)   Catalyseurs à base de Pd .....                                                                   | 77        |
| IV. 2. 3)   Catalyseurs à base d'Au.....                                                                     | 78        |
| IV. 2. 4)   En présence de catalyseur au ruthénium .....                                                     | 84        |
| IV. 2. 5)   Mécanismes d'oxydation du HMF en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés ..... | 85        |
| IV. 2. 6)   Intérêt et limitations .....                                                                     | 87        |
| V   Conclusion et positionnement de la thèse .....                                                           | 89        |
| <b>Chapitre II : Partie expérimentale.....</b>                                                               | <b>97</b> |

|                                                           |                                                                                          |            |
|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| I                                                         | Matières premières utilisées .....                                                       | 99         |
| II                                                        | Catalyseurs hétérogènes : choix et techniques de caractérisations.....                   | 99         |
| II. 1                                                     | Catalyseurs acides .....                                                                 | 99         |
| II. 1. 1)                                                 | Zéolithes acides.....                                                                    | 100        |
| II. 1. 2)                                                 | Résines acides .....                                                                     | 101        |
| II. 2                                                     | Catalyseurs métalliques supportés .....                                                  | 101        |
| II. 2. 1)                                                 | Supports .....                                                                           | 102        |
| II. 2. 2)                                                 | Choix des métaux.....                                                                    | 102        |
| II. 2. 3)                                                 | Méthodes de préparations .....                                                           | 103        |
| II. 3                                                     | Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....                                  | 108        |
| II. 3. 1)                                                 | Analyse élémentaire (ICP-OES) .....                                                      | 108        |
| II. 3. 2)                                                 | Isothermes d'adsorption/désorption d'azote : surface spécifique BET.....                 | 109        |
| II. 3. 3)                                                 | Diffraction de rayons X.....                                                             | 110        |
| II. 3. 4)                                                 | Microscopie électronique à transmission .....                                            | 111        |
| II. 3. 5)                                                 | RMN MAS de <sup>27</sup> Al et <sup>29</sup> Si.....                                     | 112        |
| II. 3. 6)                                                 | RMN liquide .....                                                                        | 112        |
| II. 3. 7)                                                 | IR-TF.....                                                                               | 112        |
| II. 4                                                     | Caractérisations des propriétés acides des zéolithes .....                               | 112        |
|                                                           | Nombre total de sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par gravimétrie .....        | 112        |
| III                                                       | Protocoles et dispositifs expérimentaux .....                                            | 113        |
| III. 1                                                    | Réacteurs en mode batch.....                                                             | 113        |
| III. 1. 1)                                                | Pour l'hydroxyméthylation .....                                                          | 113        |
| III. 1. 2)                                                | Pour l'oxydation sous pression d'air.....                                                | 114        |
| III. 2                                                    | Réacteur continu .....                                                                   | 115        |
| IV                                                        | Techniques analytiques et identifications des produits de réactions .....                | 118        |
| IV. 1                                                     | Nomenclature des produits de conversion .....                                            | 118        |
| IV. 1. 1)                                                 | Réaction d'hydroxyméthylation.....                                                       | 119        |
| IV. 1. 2)                                                 | Réaction d'oxydation du HMF .....                                                        | 119        |
| IV. 2                                                     | Mesure de pH .....                                                                       | 119        |
| IV. 3                                                     | Analyse chromatographique en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) ..... | 120        |
| IV. 4                                                     | Analyse chromatographique en phase liquide haute performance (CLHP).....                 | 120        |
| IV. 5                                                     | Analyse du carbone organique total.....                                                  | 121        |
| V                                                         | Expressions des résultats .....                                                          | 122        |
| <b>Chapitre III : Hydroxyméthylation du furfural.....</b> |                                                                                          | <b>125</b> |
| I                                                         | Hydroxyméthylation du furfural en présence de résines acides .....                       | 127        |
| I. 1                                                      | Conditions expérimentales .....                                                          | 127        |
| I. 2                                                      | Influence de l'ordre d'introduction des réactifs .....                                   | 128        |
| I. 3                                                      | Influence du ratio molaire F/FF .....                                                    | 129        |
| I. 4                                                      | Influence de la température de la réaction .....                                         | 131        |
| I. 5                                                      | Influence de la durée de la réaction .....                                               | 135        |
| I. 6                                                      | Influence de la présence du méthanol dans le milieu réactionnel.....                     | 138        |

|                                                                                                        |                                                                                                        |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| II                                                                                                     | Hydroxyméthylation du furfural en présence d'acides homogènes .....                                    | 139        |
| III                                                                                                    | Hydroxyméthylation du furfural en présence de zéolites acides.....                                     | 140        |
| III. 1                                                                                                 | Influence de la nature de la zéolithe.....                                                             | 141        |
| III. 2                                                                                                 | Influence du rapport Si/Al sur l'activité des zéolites.....                                            | 144        |
| III. 2. 1)                                                                                             | Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Mor.....                                 | 145        |
| III. 2. 2)                                                                                             | Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Y.....                                   | 147        |
| III. 2. 3)                                                                                             | Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Béta .....                               | 149        |
| III. 2. 4)                                                                                             | Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-ZSM5 .....                               | 150        |
| III. 2. 5)                                                                                             | Désactivation des zéolites.....                                                                        | 154        |
| IV                                                                                                     | Influence de la source du formaldéhyde.....                                                            | 156        |
| V                                                                                                      | Hydroxyméthylation du furfural en réacteur batch sous pression.....                                    | 158        |
| V. 1                                                                                                   | Par le formaldéhyde .....                                                                              | 158        |
| V. 2                                                                                                   | Par le trioxane .....                                                                                  | 160        |
| <b>Chapitre IV : Oxydation catalytique en milieu aqueux alcalin par l'oxygène de l'air du HMF.....</b> |                                                                                                        | <b>165</b> |
| I                                                                                                      | Partie 1 : Oxydation aérobie du HMF en réacteur fermé en présence de catalyseurs monométalliques ..... | 167        |
| I. 1                                                                                                   | Catalyseurs monométalliques supportés sur charbons.....                                                | 167        |
| I. 1. 1)                                                                                               | Description des catalyseurs monométalliques .....                                                      | 167        |
| I. 1. 2)                                                                                               | Performances catalytiques.....                                                                         | 170        |
| I. 2                                                                                                   | Catalyseurs monométalliques supportés sur TiO <sub>2</sub> .....                                       | 188        |
| I. 2. 1)                                                                                               | Description des catalyseurs.....                                                                       | 188        |
| I. 2. 2)                                                                                               | Performances catalytiques.....                                                                         | 190        |
| I. 3                                                                                                   | Catalyseurs monométalliques supportés sur ZrO <sub>2</sub> .....                                       | 196        |
| I. 3. 1)                                                                                               | Description des catalyseurs.....                                                                       | 196        |
| I. 3. 2)                                                                                               | Performances catalytiques.....                                                                         | 197        |
| II                                                                                                     | Partie 2 : Oxydation aérobie du HMF en réacteur fermé en présence de catalyseurs bimétalliques .....   | 203        |
| II. 1                                                                                                  | Description des catalyseurs bimétalliques .....                                                        | 203        |
| II. 2                                                                                                  | Performances catalytiques.....                                                                         | 206        |
| II. 2. 1)                                                                                              | Catalyseurs Pt-Bi supporté sur charbons .....                                                          | 206        |
| II. 2. 2)                                                                                              | Catalyseur Pt-Bi supporté sur TiO <sub>2</sub> .....                                                   | 218        |
| III                                                                                                    | Partie 3 : Etude de la stabilité des catalyseurs Pt- et Pt-Bi/C en réacteur à flux continu .....       | 223        |
| III. 1                                                                                                 | Descriptions des catalyseurs préparés .....                                                            | 223        |
| III. 2                                                                                                 | Performances catalytiques.....                                                                         | 224        |
| III. 2. 1)                                                                                             | Conditions opératoires .....                                                                           | 224        |
| III. 2. 2)                                                                                             | En présence du catalyseur monométallique Pt <sub>imp</sub> /C <sub>BGPmx</sub> .....                   | 225        |
| III. 2. 3)                                                                                             | En présence du catalyseur bimétallique Pt <sub>imp</sub> -Bi <sub>ex</sub> /C <sub>BGPmx</sub> .....   | 226        |
| <b>Conclusions générales .....</b>                                                                     |                                                                                                        | <b>235</b> |
| <b>Liste des publications .....</b>                                                                    |                                                                                                        | <b>239</b> |





## Liste des abréviations

|              |                                                   |              |                                          |
|--------------|---------------------------------------------------|--------------|------------------------------------------|
| <b>A70</b>   | Amberlyst 70                                      | <b>IR-TF</b> | Infrarouge à transformée de Fourier      |
| <b>AcHMF</b> | Acétoxyméthylfurfural                             | <b>LevA</b>  | Acide lévulinique                        |
| <b>AES</b>   | Absorption d'émission atomique                    | <b>LHSV</b>  | Liquid hourly space velocity             |
| <b>AF</b>    | Alcool furfurylique                               | <b>M</b>     | Métal                                    |
| <b>AMFs</b>  | Alkoxyméthylfurfural                              | <b>MAS</b>   | Rotation à angle magique                 |
| <b>ATG</b>   | Analyse thermogravimétrique                       | <b>MET</b>   | Microscopie électronique en transmission |
| <b>BDO</b>   | Butanediol                                        | <b>MF</b>    | Méthylfurane                             |
| <b>BET</b>   | Brunauer-Emmett-Teller                            | <b>MIBK</b>  | Méthylisobutylcétone                     |
| <b>BHMF</b>  | Bis(hydroxyméthyl)furfural                        | <b>MMF</b>   | Méthoxyméthylfurfural                    |
| <b>BM</b>    | Bilan molaire                                     | <b>MS</b>    | Spectroscopie de masse                   |
| <b>BTL</b>   | Biomass to liquids                                | <b>MTHF</b>  | 2-méthyltétrahydrofurane                 |
| <b>BTX</b>   | Benzène-Toluène-Xylène                            | <b>n.d</b>   | No détecté                               |
| <b>CAS</b>   | Chemical Abstract Service                         | <b>NPs</b>   | Nanoparticules                           |
| <b>CLHP</b>  | Chromatographie liquide haute à performance       | <b>OES</b>   | Spectroscopie d'émission optique         |
| <b>Conv.</b> | Conversion                                        | <b>ox</b>    | oxydé                                    |
| <b>COT</b>   | Carbone organique total                           | <b>PDO</b>   | Propanediol                              |
| <b>Cte</b>   | Constante                                         | <b>pds</b>   | Poids                                    |
| <b>DFF</b>   | Diformylfurane                                    | <b>PID</b>   | proportionnel intégral dérivé            |
| <b>DMF</b>   | Diméthylformamide                                 | <b>PVP</b>   | Poly vinyl pyrrolidone                   |
| <b>DMSO</b>  | Diméthylsulfoxyde                                 | <b>Py</b>    | Pyridine                                 |
| <b>DOE</b>   | Department of Energy                              | <b>Rdt.</b>  | Rendement                                |
| <b>dp</b>    | Dépôt-précipitation                               | <b>RMN</b>   | Résonance magnétique nucléaire           |
| <b>DRX</b>   | Diffraction de rayon X                            | <b>SE2</b>   | Substitution électrophile 2              |
| <b>ech</b>   | Echange cationique                                | <b>Sél.</b>  | Sélectivité                              |
| <b>EMF</b>   | Ethoxyméthylfurfural                              | <b>TEOS</b>  | <i>o</i> -silicate de tétraéthyle        |
| <b>EMIm</b>  | 1-Ethyl-3-méthylimidazolium                       | <b>THF</b>   | tétrahydrofurane                         |
| <b>ex</b>    | <i>Ex-situ</i>                                    | <b>TOF</b>   | fréquence de turn-over                   |
| <b>F</b>     | Formaldéhyde                                      | <b>TPAH</b>  | Hydroxyde de tétrapropylammonium         |
| <b>F3</b>    | Trioxane                                          | <b>tpm</b>   | Tour par minute                          |
| <b>FA</b>    | Acide formique                                    | <b>Zéo</b>   | Zéolithe                                 |
| <b>FCA</b>   | Acide 2-furoïque                                  |              |                                          |
| <b>FDCA</b>  | Acide 2,5-furane dicarboxylique                   |              |                                          |
| <b>FDMC</b>  | Diméthylfuraote                                   |              |                                          |
| <b>FF</b>    | Furfural                                          |              |                                          |
| <b>FFCA</b>  | Acide 5-formylfurane carboxylique                 |              |                                          |
| <b>Fur</b>   | Furane                                            |              |                                          |
| <b>GHSV</b>  | Gaz Hourly Space Velocity                         |              |                                          |
| <b>GVL</b>   | $\gamma$ -valérolactone                           |              |                                          |
| <b>HMF</b>   | 5-hydroxyméthylfurfural                           |              |                                          |
| <b>HMFCa</b> | Acide 5-hydroxyméthylfurane carboxylique          |              |                                          |
| <b>HT</b>    | Hydrotalcite                                      |              |                                          |
| <b>HTC</b>   | Carbonisation hydrothermale                       |              |                                          |
| <b>ICP</b>   | Spectrométrie par torche de plasma                |              |                                          |
| <b>imp</b>   | imprégnation                                      |              |                                          |
| <b>in</b>    | <i>In-situ</i>                                    |              |                                          |
| <b>IUPAC</b> | International Union of Pure and Applied Chemistry |              |                                          |



## Introduction générale

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme matière renouvelable, de faible coût, est un enjeu majeur pour la substitution d'une partie de produits issus des ressources fossiles, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de la production d'intermédiaires chimiques. De plus, sa transformation a un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone, comparativement aux procédés industriels dépendant du pétrole.

En effet, la biomasse lignocellulosique est composée principalement de cellulose, hémicelluloses et lignine. La cellulose, polymère partiellement cristallin de glucose, est déjà largement utilisée dans de nombreuses industries. Elle est aussi transformée en glucose, intermédiaire chimique pour de nombreux produits à haute valeur ajoutée (polyols, acides organiques) [1]. Cependant, la lignine et les hémicelluloses sont aujourd'hui peu utilisées et les valorisations actuelles sont généralement à faible valeur ajoutée ou énergétique.

Les hémicelluloses se composent principalement de pentoses (sucres C5, principalement le xylose et l'arabinose) polymérisés et d'hexoses (sucres C6, glucose ou galactose) [2]. Ces composés représentent une source renouvelable de molécules à applications chimiques, agroalimentaires et pharmaceutiques.

La biomasse lignocellulosique riche en hémicellulose est utilisée comme matière première pour la production du furfural. Ce dernier est l'un des rares intermédiaires chimiques produits depuis 1920 à partir de résidus végétaux comme la bagasse et les rafles de maïs via des procédés discontinus peu coûteux mais qui présentent des inconvénients liés à l'emploi de la catalyse homogène acide (problèmes de toxicité et de corrosion, associés à la production de quantités importantes de sous-produits), la consommation énergétique élevée et les faibles rendements en furfural (30-35%) [3]. Aujourd'hui, d'énormes efforts sont faits pour développer un procédé catalytique propre de fabrication de furfural à partir de pentoses [4].

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet PENTOVAL, qui a pour objectifs la valorisation des hémicelluloses pour des applications chimiques selon les principes de la chimie verte. Ce projet vise à transformer les pentoses en composés pour l'industrie agroalimentaire ou cosmétique (xylitol), mais aussi pour la chimie en dérivés du furfural. Il s'agit également de développer une voie catalytique de production d'acide 2,5 furane dicarboxylique (FDCA), classé au second rang des synthons cibles dans le rapport du Department Of Energy (DOE) aux USA [5]. L'objectif fixé est le développement d'une voie catalytique de transformation du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique, voie peu étudiée pour accéder au FDCA puisque la majorité des études ciblent le FDCA par transformation des hexoses, sucres qui ont déjà de nombreuses voies de valorisations bien établies par ailleurs contrairement aux pentoses. De plus il n'existe pas jusqu'à présent un procédé industriel de production du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) avec de gros tonnages, seuls des développements à l'échelle des démonstrateurs sont apparus très récemment [6].

Dans ces travaux de thèse, la synthèse du FDCA est donc envisagée à partir du furfural en deux étapes :

- Hydroxyméthylation du furfural en hydroxyméthylfurfural par le formaldéhyde aqueux en présence d'un solide acide,
- Oxydation aérobie du 5-hydroxyméthylfurfural en acide 2,5-furane dicarboxylique en milieu aqueux alcalin en présence d'un catalyseur à base de métaux supportés.

Dans un premier chapitre est présentée une étude bibliographique détaillée, comportant une première partie dédiée à la description de la biomasse lignocellulosique et de ses voies de transformation et valorisation. Une deuxième partie est consacrée à la production et la valorisation du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural. Ensuite, un état de l'art est donné sur la réaction d'hydroxyalkylation des composés aromatiques par catalyse acide en présence d'un agent hydroxyalkylant. Enfin, la quatrième partie traite en détails la réaction d'oxydation aérobie du 5-hydroxyméthylfurfural en acide 2,5-furane dicarboxylique en milieu aqueux.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des catalyseurs avec leurs méthodes de préparation et de caractérisation. Les protocoles et les dispositifs expérimentaux sont décrits pour les deux réactions étudiées en plus des différentes techniques analytiques d'identification et de quantification des réactifs et produits des réactions.

Dans le troisième chapitre sont présentés les essais catalytiques d'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde, ou sa forme polymérisée, en présence d'un catalyseur acide. L'évaluation des paramètres influant de cette réaction a été abordée : mise en place des conditions standard, impact de la nature et du type de catalyseur, et influence de la source de formaldéhyde sur la sélectivité en HMF.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à la réaction d'oxydation catalytique en milieu aqueux alcalin par l'oxygène de l'air du 5-hydroxyméthylfurfural. Une première partie présente les résultats catalytiques en oxydation du HMF en milieu aqueux en présence des catalyseurs monométalliques Pt-, Ru- et Pd- supportés (sur charbons et oxydes) et préparés par différentes méthodes. La deuxième partie aborde l'influence de la promotion des catalyseurs au platine par le bismuth en milieu aqueux alcalin. Enfin, la troisième partie traite de la stabilité des catalyseurs bimétalliques et des essais d'oxydation en réacteur à flux continu.

## Références

---

- <sup>1</sup> M. Yabushita, H. Kobayashi, A. Fukuoka, *Appl. Catal. B : Env.* 145 (2014) 1-9.
- <sup>2</sup> B. Godin, F. Ghysel, R. Agneessens, T. Schmit, S. Gofflot, S. Lamaudière, G. Sinnaeve, J.-P Goffart, P. A. Gerin, D. Stilmant, J. Delcarte, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 14 (2010) 549-560.
- <sup>3</sup> H. D. Mansilla, J. Baeza, S. Urzua, G. Maturana, J. Villasenor, N. Duran, *Bioresour. Technol.* 66 (1998) 189-193.
- <sup>4</sup> A. Dumesic, *Green Chem.* 9 (2007) 342 -350.
- <sup>5</sup> J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.* 12 (2010) 539-554.
- <sup>6</sup> T. Kläusli, *Green Processing and Synthesis* 3 (2014) 2191-9550.



# Chapitre I : Etude bibliographique

## Résumé

Ce premier chapitre débute par la présentation de quelques généralités concernant la biomasse lignocellulosique et ses méthodes de valorisation. La deuxième partie est consacrée aux méthodes de production, par triple déshydratation catalysée par des acides, du xylose et du glucose, du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural, et à leurs valorisations. La troisième partie est composée principalement d'une étude bibliographique de la réaction d'hydroxyalkylation du furfural par le formaldéhyde. Enfin, la quatrième partie traite en détails de l'état de l'art de la réaction d'oxydation aérobie du 5-hydroxyméthylfurfural en acide 2,5-furane dicarboxylique.





# I Partie 1 : La biomasse : en quête de trésors cachés...

## Introduction

La biomasse végétale constitue une importante réserve d'énergie. C'est une ressource renouvelable. On peut distinguer deux types de biomasse végétale : la biomasse aquatique (environ 40%) constituée d'algues et d'autres végétaux aquatiques et la biomasse terrestre (60%). Cette dernière regroupe la biomasse riche en sucres et en amidon (betterave, canne à sucre, blé, maïs, etc.), la biomasse lignocellulosique (bois, paille, résidus verts, etc.), et la biomasse oléagineuse (colza, soja, tournesol, etc.).

### I.1 La biomasse lignocellulosique : Vers un nouveau concept de bioraffineries

Les coproduits lignocellulosiques issus des agro-industries représentent une source de biomasse intéressante. La valorisation de ces coproduits constitue un enjeu majeur pour le possible remplacement des produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine de la production de l'énergie (biocarburants), des intermédiaires chimiques (molécules plateformes) ou des matériaux.

#### I.1.1) Composition de la biomasse lignocellulosique

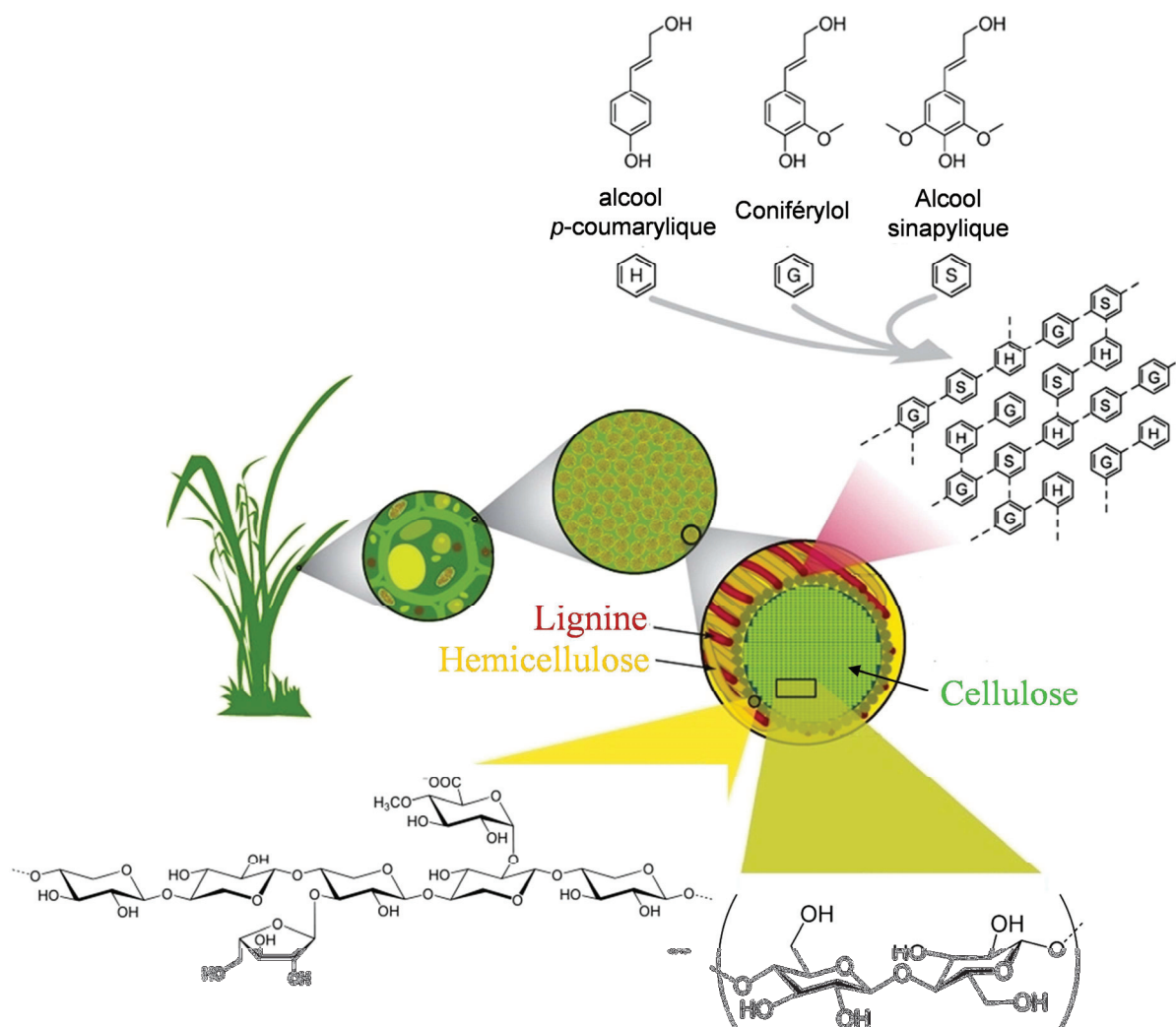
La biomasse lignocellulosique est composée principalement, selon sa source, de 35% à 50% de cellulose, 25% à 30% d'hémicelluloses et de 15% à 30 % de lignine. Elle contient aussi jusqu'à 10% de substances minérales (cendres), et son taux d'humidité peut varier de 10 à 80% en fonction des conditions d'obtention et de stockage. Le Tableau 1 donne la composition de coproduits issus des agro-industries :

**Tableau 1:** Composition des différentes sources de biomasse lignocellulosique [7].

| %pds. sur matière sèche    | Cellulose | Hémicelluloses | Lignine |
|----------------------------|-----------|----------------|---------|
| <b>Son de blé</b>          | 15 %      | 25 %           | 4 %     |
| <b>Bagasse</b>             | 50 %      | 25 %           | 25 %    |
| <b>Pulpe de betteraves</b> | 20 %      | 20 %           | 2 %     |
| <b>Paille de maïs</b>      | 34 %      | 20 %           | 11 %    |
| <b>Bois de feuillus</b>    | 43-57 %   | 28-32 %        | 17-23 % |

La cellulose est un polymère linéaire constitué d'un enchainement d'unités glucose avec des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques tandis que les hémicelluloses contiennent majoritairement des hétéropolysaccharides composés de pentoses (principalement arabinose

et xylose) et d'hexoses (glucose, mannose et galactose). Contrairement à la cellulose et l'hémicellulose, qui sont des réservoirs de sucres, la lignine est composée essentiellement d'unités phénoliques plus ou moins méthoxylées. C'est un polymère naturel complexe et irrégulier, dépolymérisable par coupure des liaisons éthers alkyl-aryl reliant les différentes unités phénoliques [8].



**Schéma 1:** Composition d'une biomasse lignocellulosique d'après [9]

La production mondiale annuelle de biomasse est estimée à 100 milliards de tonnes, dont seulement 3% est cultivée, récoltée et exploitée [10]. La majorité (97 %) est destinée à l'industrie agroalimentaire. Les applications non-alimentaires sont majoritairement dédiées à la production de biocarburants et à l'industrie papetière.

### I. 1. 2) Le concept de la bioraffinerie

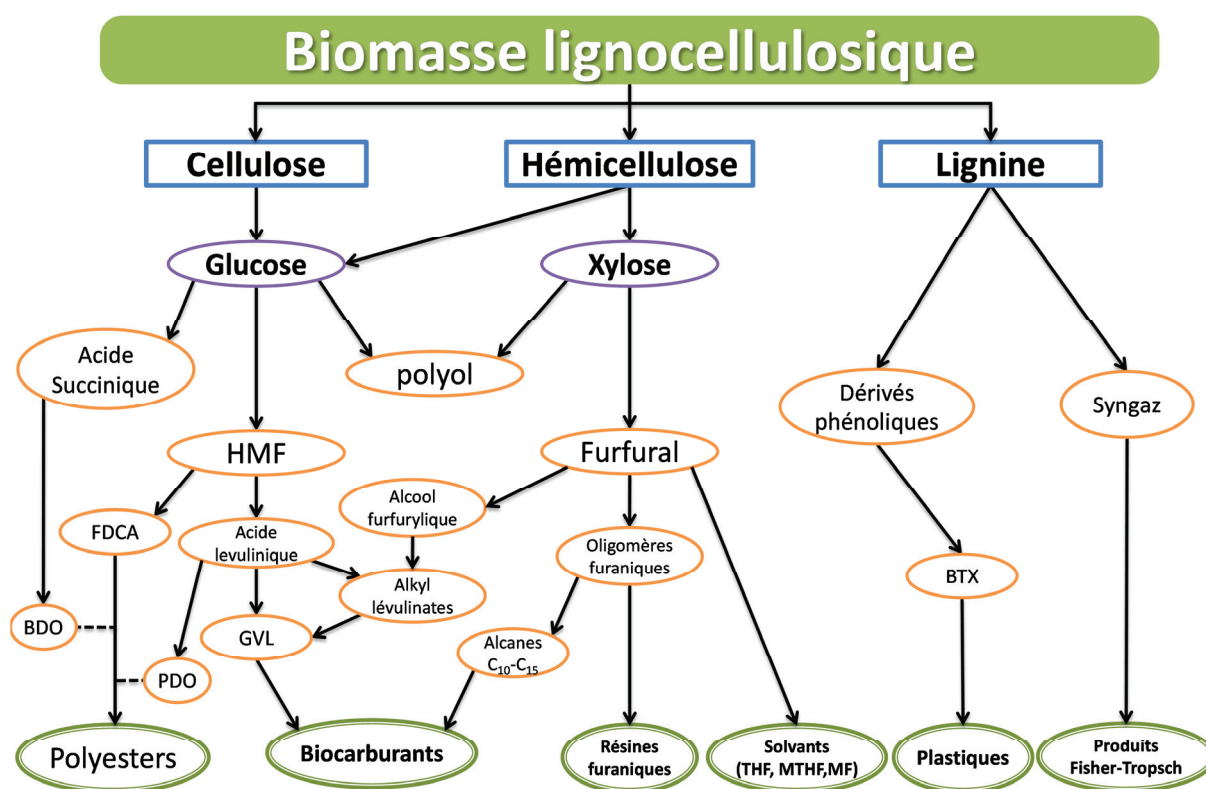
Le concept de bioraffinage peut être défini comme un ensemble de processus durables de transformations de la biomasse en intermédiaires chimiques et en bioénergie. L'exploitation et la valorisation optimales des différentes fractions de la biomasse font l'objet de recherches poussées dans de nombreux pays afin de développer des bioraffineries capables

de proposer des produits finis diversifiés à haute valeur ajoutée et un modèle économique robuste.

On distingue deux catégories de bioraffineries :

**Première génération** : cette filière exploite les plantes amylacées (maïs, blé, pomme de terre) et les huiles végétales (issues du colza ou du tournesol) afin de produire essentiellement des agrocarburants (bioéthanol et biodiesel). Le développement de cette filière peut entraîner un détournement net, direct des cultures, au détriment de l'alimentation humaine, ou un détournement indirect, lorsqu'il s'agit de l'alimentation animale [11].

**Seconde génération** : Cette filière vise à valoriser l'ensemble des coproduits lignocellulosiques en divers produits (intermédiaires chimiques et biocarburants) en utilisant des procédés propres (verts) [12]. Ces procédés devront intégrer des technologies qui permettent de valoriser l'ensemble des fractions de la biomasse et qui soient énergétiquement autonomes (zéro déchet à énergie positive) [13]. Le Schéma 2 représente la stratégie des bioraffineries de seconde génération pour la conversion de la biomasse lignocellulosique.



**Schéma 2** : Feuille de route pour la conversion de la biomasse lignocellulosique  
*(BDO : butane-1,4-diol, GVL :  $\gamma$ -valérolactone, PDO : pentane-1,4- diol, HMF : 5-hydroxyméthylfurfural, FDCA : acide2,5-furane dicarboxylique, BTX : benzène-toluène-xylène, THF : tétrahydrofurane, MTHF : méthyltétrahydrofurane, MF : méthylfurane)*

Une nouvelle génération de bioraffinerie est en cours d'émergence. Elle consiste en l'intégration de la bioraffinerie au territoire (localisation géographique) afin de valoriser les différentes sources de biomasses disponibles localement (cultures à faible consommation

d'eau, déchets, etc.), tout en utilisant des technologies à faible impact environnemental.

### **I. 2 Procédés de bioraffinage :**

Les procédés de transformations de la biomasse ont généralement pour objectifs la dépolymérisation et la désoxygénation des différentes fractions lignocellulosiques. Afin d'exploiter la totalité de la biomasse lignocellulosique dans une approche de bioraffinerie, plusieurs transformations doivent être appliquées conjointement. Elles peuvent être classées en trois familles :

#### **I. 2. 1) Transformations thermochimiques :**

On distingue principalement deux procédés de transformations thermochimiques de la biomasse. La gazéification qui consiste à transformer la lignocellulose solide, à hautes températures ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) et sous atmosphère pauvre en oxygène, en gaz de synthèse (principalement monoxyde de carbone et hydrogène). Le gaz de synthèse a plusieurs applications, notamment sa conversion catalytique en carburants de type hydrocarbures par synthèse Fischer-Tropsch. Le second procédé thermochimique de la transformation de la biomasse est la pyrolyse. Ce procédé permet la conversion de la lignocellulose solide en trois phases valorisables : du charbon végétal, de la bio-huile contenant des composés organiques condensables et une phase gazeuse constituée de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$ . Cette conversion est réalisée à haute température (de  $300$  à  $600^{\circ}\text{C}$ ), soit en absence totale d'oxygène, soit avec une faible proportion d'oxygène, afin de limiter les réactions d'oxydations de la biomasse. Les rendements des différentes fractions peuvent varier en fonction de la température de traitement, de la présence d'un catalyseur et des temps de contact [14].

#### **I. 2. 2) Transformations biochimiques :**

Les procédés biochimiques largement utilisés en bioraffinage sont la fermentation et la digestion anaérobie (appelée aussi méthanisation). La fermentation permet de convertir la partie fermentescible de la biomasse, à l'aide de microorganismes ou/et enzymes, en produits valorisables comme les alcools (éthanol) ou les acides organiques (acide succinique). Par contre, la méthanisation est un procédé de dégradation de la matière organique en conditions anaérobies. Cette dégradation a lieu grâce à l'action de différentes bactéries et conduit à la production de biogaz (jusqu'à 97% de méthane) [15].

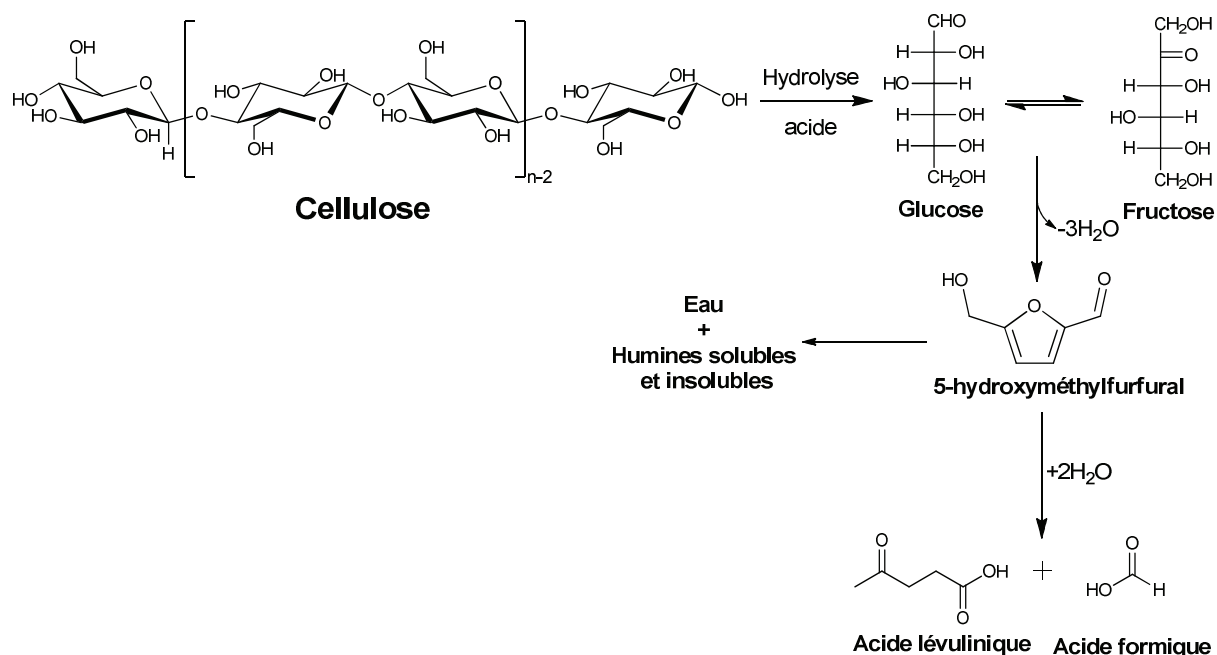
#### **I. 2. 3) Transformations chimiques :**

Les transformations chimiques de la biomasse regroupent tous les procédés qui apportent une modification à la structure chimique de molécules par réactions avec autres substances éventuellement. On peut citer par exemple :

### 1.2.3.1) Hydrolyse/déshydratation

L'hydrolyse est l'étape clé de la transformation de la biomasse. Elle consiste à dépolymériser la cellulose et/ou l'hémicellulose en monomères sucres (pentoses et/ou hexoses) par action d'un agent hydrolysant (acides, bases ou enzymes). L'hydrolyse acide est la plus vieille technologie de dépolymérisation de la biomasse. Elle consiste à mettre en contact la biomasse lignocellulosique avec des solutions aqueuses d'acide fort (>4%pds) dans des réacteurs batch ( $T < 160^{\circ}\text{C}$ , charge de 10-40%pds) ou dans des réacteurs à flux continu ( $T < 160^{\circ}\text{C}$ , charge de 5-10%pds) [16]. Parmi les constituants de la biomasse, la cellulose (contenant uniquement les hexoses) est la plus difficile à hydrolyser en raison de sa structure rigide cristalline. Par contre, les pentoses obtenus à partir de l'hémicellulose (fraction facilement hydrolysable) se dégradent plus rapidement que les hexoses.

La déshydratation est une transformation qui suit généralement l'étape d'hydrolyse. Elle conduit à des dérivés furaniques comme le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). De nombreux milieux réactionnels ont été utilisés (eau, solvants organiques, systèmes biphasiques, liquides ioniques, fluides supercritiques) en présence de catalyseurs acides homogènes (minéraux ou organiques) ou hétérogènes (résines Amberlyst, zéolithes) avec des températures qui se situent entre 100 et  $200^{\circ}\text{C}$  [17]. Le Schéma 3 représente un exemple d'une transformation chimique de la biomasse par hydrolyse/déshydratation.



**Schéma 3 :** Exemple des réactions d'hydrolyse/déshydratation de la cellulose.

### 1.2.3.2) Hydrogénation

Les réactions d'hydrogénation visent à hydrogéner les liaisons insaturées  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  ou  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés principalement, comme le Pd, Pt, ou Ru dans des conditions modérées de températures ( $100-150^{\circ}\text{C}$ ) et de pression d'hydrogène (10-150 bar) [18]. Différents dérivés de la biomasse peuvent être

valorisés par hydrogénation :

- Les acides organiques (acide lévulinique et acide succinique) sont transformés en diols (pentanediol et butanediol) ;
- Les sucres (pentoses et hexoses) sont transformés en polyols (xylitol et sorbitol).

Le Schéma 4 donne les produits d'hydrogénation du glucose.

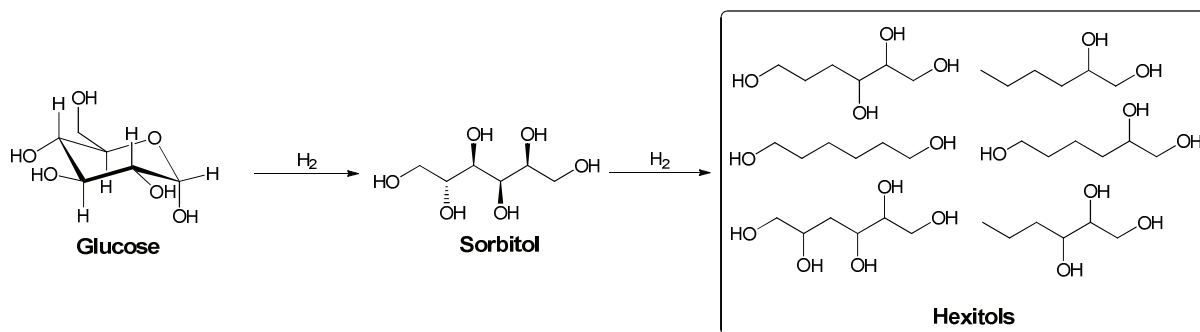


Schéma 4 : Produits d'hydrogénation du glucose.

### 1.2.3.3) Hydrogénolyse

Les réactions d'hydrogénolyse sont souvent utilisées pour transformer les sucres en polyols par rupture sélective des liaisons C-O et/ou C-C en présence d'hydrogène (14-300 bar) et à des températures comprises entre 127 et 227°C. Elles sont souvent effectuées en milieu basique en présence de catalyseurs métalliques supportés (Ru, Pd, Pt, Ni et Cu) [19].

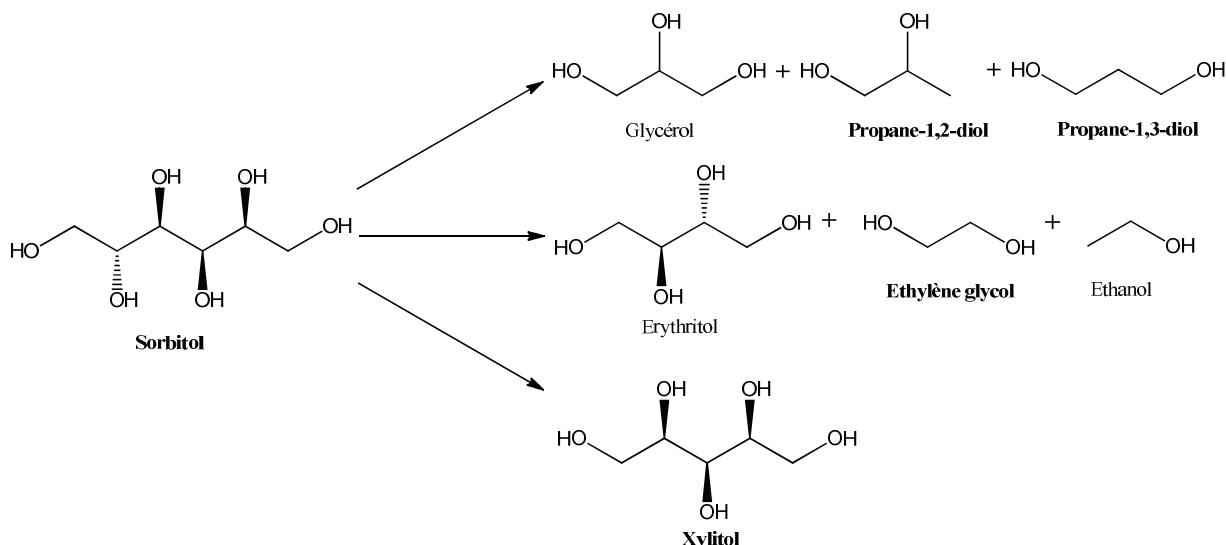


Schéma 5 : Produits d'hydrogénolyse du sorbitol.

### 1.2.3.4) Condensation aldolique

Les réactions de condensations aldoliques sont généralement réalisées en présence de catalyseurs basiques afin de produire des molécules à haut poids moléculaire par formation de

liaisons C-C entre des molécules carbonylées [20]. Elles sont souvent associées à des réactions déshydratation/hydrogénation (hydrodésoxygénation) afin de transformer les produits de la condensation aldolique (cycliques et insaturés) en paraffines liquides (alcane  $C_7-C_{15}$ ). Le Schéma 6 donne un exemple de transformation du HMF en paraffines liquides par condensation aldolique suivie d'une hydrodésoxygénation.

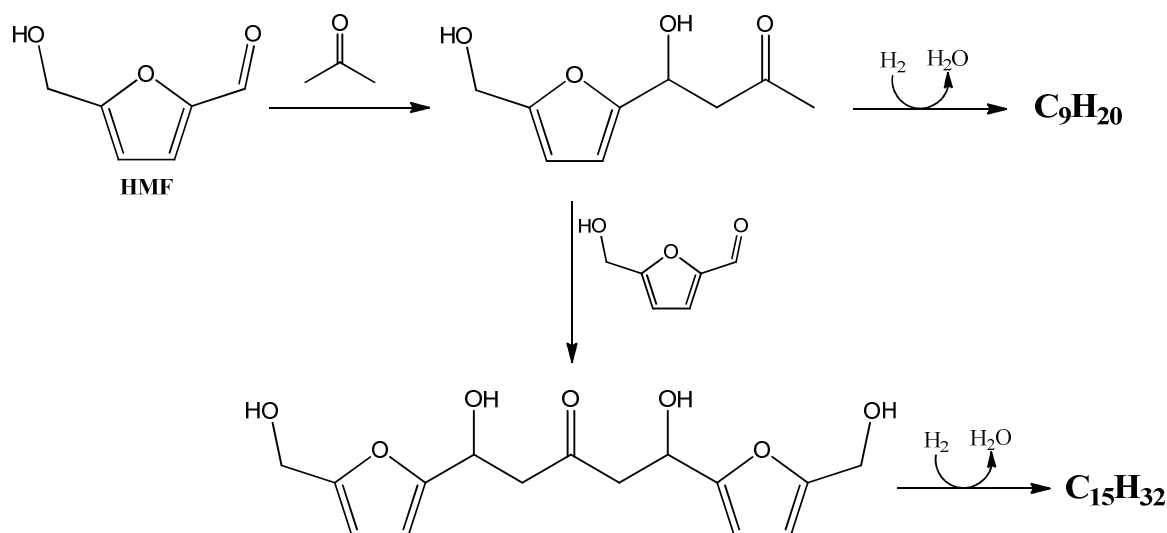


Schéma 6 : Conversion du HMF en paraffines liquides.

#### 1.2.3.5) Oxydation sélective

Les réactions d'oxydations de la biomasse et de ses dérivés (Cellulose, Cellobiose, Glucose, 5-HMF ...) se déroulent en phase liquide (aqueuse ou organique), sous pression d'oxygène (2-10 bar), à des températures inférieures à  $160^{\circ}C$  et en présence de catalyseurs métalliques supportés (Pt, Pd, Au...) [21]. Ce type de transformations permet d'accéder à une large gamme de produits valorisables comme l'acide gluconique et l'acide glucarique (Schéma 7).

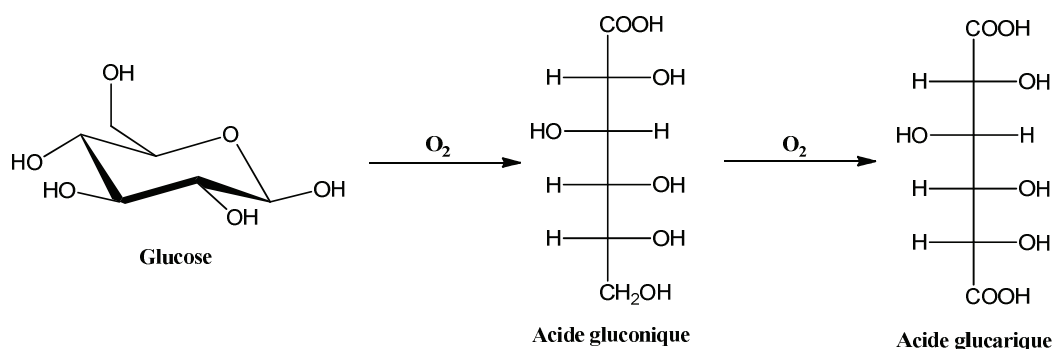


Schéma 7 : Produits d'oxydation du glucose.

#### 1.2.3.6) Reformage en phase aqueuse (APR):

Le reformage en phase aqueuse est un procédé catalytique regroupant plusieurs étapes successives comme l'hydrolyse, la déshydratation, les condensations aldoliques et des étapes



finales d'hydrodésoxygénation. Il a pour objectif l'obtention d'une large gamme de paraffines liquides ( $C_7$ - $C_{15}$ ) qui pourraient être utilisées comme biocarburants [22]. Le choix des systèmes catalytiques mis en jeu, qui comportent des sites acides (hydrolyse/déshydratation), basiques (condensations aldoliques) et métalliques (hydrodésoxygénation), se révèle être un paramètre déterminant dans l'orientation sélective des transformations.

### Conclusion

La biomasse lignocellulosique constitue une source de carbone abondante et renouvelable possédant un potentiel important pour remplacer partiellement certains produits (combustibles et intermédiaires chimiques) issus des ressources fossiles conventionnelles. Malgré la complexité et la variabilité de sa composition, de nombreux études ont été et sont en cours de réalisation afin de valoriser intégralement la biomasse lignocellulosique.

Selon la voie de transformation choisie, une large gamme de produits potentiellement valorisables peut être obtenue, allant des biocarburants aux molécules plateformes. Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à la valorisation de deux molécules plateformes issues de l'hydrolyse-déshydratation de la cellulose et l'hémicellulose, à savoir le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural. Nous allons donc nous intéresser par la suite aux procédés de production et de valorisation de ces deux dérivés furaniques.

## II Partie 2 : Production et valorisation du furfural et du 5-hydroxyméthylfurfural

Le furfural et le HMF sont obtenus par déshydratation respectivement des pentoses et des hexoses. Ils sont considérés comme des molécules plateformes en bioraffinerie. Ils sont de potentiels substituants de certains intermédiaires chimiques issus des ressources fossiles. Beaucoup d'études sont consacrées au développement de la réaction de déshydratation des sucres avec un objectif l'amélioration des rendements. Ces deux dérivés furaniques en plus de l'acide 2,5-furane dicarboxylique ont été mentionnés dans la liste "Top 10+4" des molécules plateformes établie par le département de l'énergie (DOE) aux États-Unis [23].

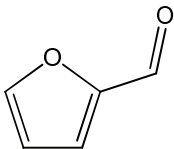
### II. 1 Production et valorisation du furfural

Le furfural est l'une des molécules plateformes produites à grande échelle à partir de la biomasse lignocellulosique, précisément par déshydratation du xylose issu de l'hydrolyse acide de l'hémicellulose. Il est principalement utilisé comme solvant d'extraction sélectif dans la fabrication des huiles lubrifiantes et comme précurseur de l'alcool furfurylique, utilisé dans la fabrication des résines synthétiques [24].

#### II. 1. 1) Propriétés physico-chimiques du furfural

Le furfural est un aldéhyde hétérocyclique de la famille des furanes. Sa formule chimique ( $C_5H_4O_2$ ) a été déterminée au début du vingtième siècle par le chimiste écossais John Stenhouse qui a réussi à le produire à partir de rafles de maïs et du son d'avoine par hydrodistillation en milieu acide sulfurique [25]. Le Tableau 2 résume les propriétés physico-chimiques du furfural.

**Tableau 2 : Propriétés physico-chimiques du furfural [33].**

|                          |                                                                                     |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| N° CAS                   | 98-01-1                                                                             |
| Nom IUPAC                | Furan-2-carbaldéhyde                                                                |
| Formule développée       |  |
| Formule brute            | $C_5H_4O_2$                                                                         |
| Apparence                | Liquide incolore à jaune, d'odeur caractéristique                                   |
| Masse molaire            | 96,08 g mol <sup>-1</sup> (C 62,5 %, H 4,2 %, O 33,3 %)                             |
| Température d'ébullition | 162 °C                                                                              |
| Solubilité à 20 °C       | Dans l'eau 83 g L <sup>-1</sup> , totalement soluble dans les solvants organiques   |
| Masse volumique à 20 °C  | 1,159 g mL <sup>-1</sup>                                                            |

### II. 1. 2) Production du furfural

La production commerciale du furfural a été initiée par la société américaine Quaker Oats en 1921 à Iowa à partir de résidus de céréales. Au fil du temps, le développement de nouveaux procédés a permis d'augmenter la production du furfural, et avec le développement de nouvelles utilisations. Actuellement, la production mondiale annuelle du furfural est d'environ 300 000 tonnes [26] dont 80% sont produits en Chine [27].

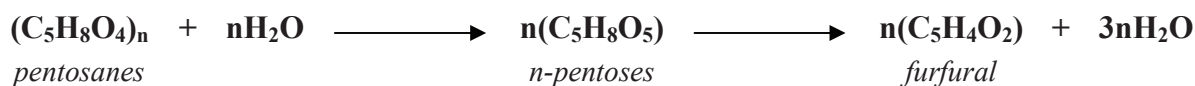
**Tableau 3** : Répartition de la production mondiale du furfural en 2011.

| Pays producteur            | Matière première | Production annuelle (t/a) |
|----------------------------|------------------|---------------------------|
| Chine                      | Rafles de maïs   | 200 000                   |
| Inde                       | -                | 10 000                    |
| Thaïlande                  | Rafles de maïs   | 8 500                     |
| République dominicaine     | Bagasse          | 32 000                    |
| Afrique du sud             | Bagasse          | 20 000                    |
| Espagne                    | Rafles de maïs   | 6 000                     |
| Russie                     | Rafles de maïs   | 5 000                     |
| Reste des pays producteurs | -                | 15 000                    |
| Total                      | -                | 296 500                   |

*Source: Dalin Yebo and study data*

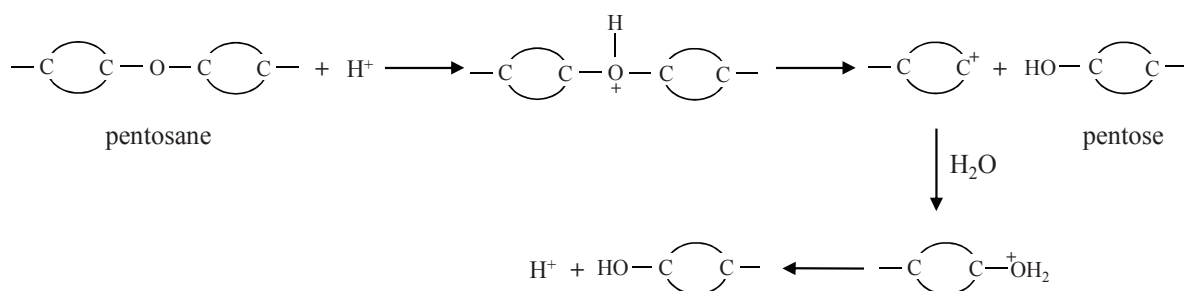
### II. 1. 3) Mécanisme d'obtention du furfural :

Le furfural est mondialement produit à partir des coproduits des agro-industries (rafles de maïs, paille de blé, bagasse ...) riche en pentosanes (polypentoses : xylanes et arabinanes). La teneur de ces derniers dépend de la source de la biomasse. Par exemple, la bagasse de canne à sucre peut contenir entre 26 et 28% de pentosanes. Ces pentosanes sont hydrolysés en pentoses qui sont ensuite déshydratés en milieu acide en furfural (Schéma 8).



**Schéma 8** : Schéma d'obtention du furfural à partir des pentosanes.

Il est proposé que l'hydrolyse des pentosanes soit initiée par une protonation de l'oxygène liant deux monomères pentoses, qui conduit à la rupture de la liaison carbone/oxygène pour former un carbocation. Le carbocation formé serait ensuite hydraté en groupement hydroxyle. Un proton serait ensuite libéré. La répétition de ces étapes permettrait de dépolymériser les pentosanes en pentoses (Schéma 9).

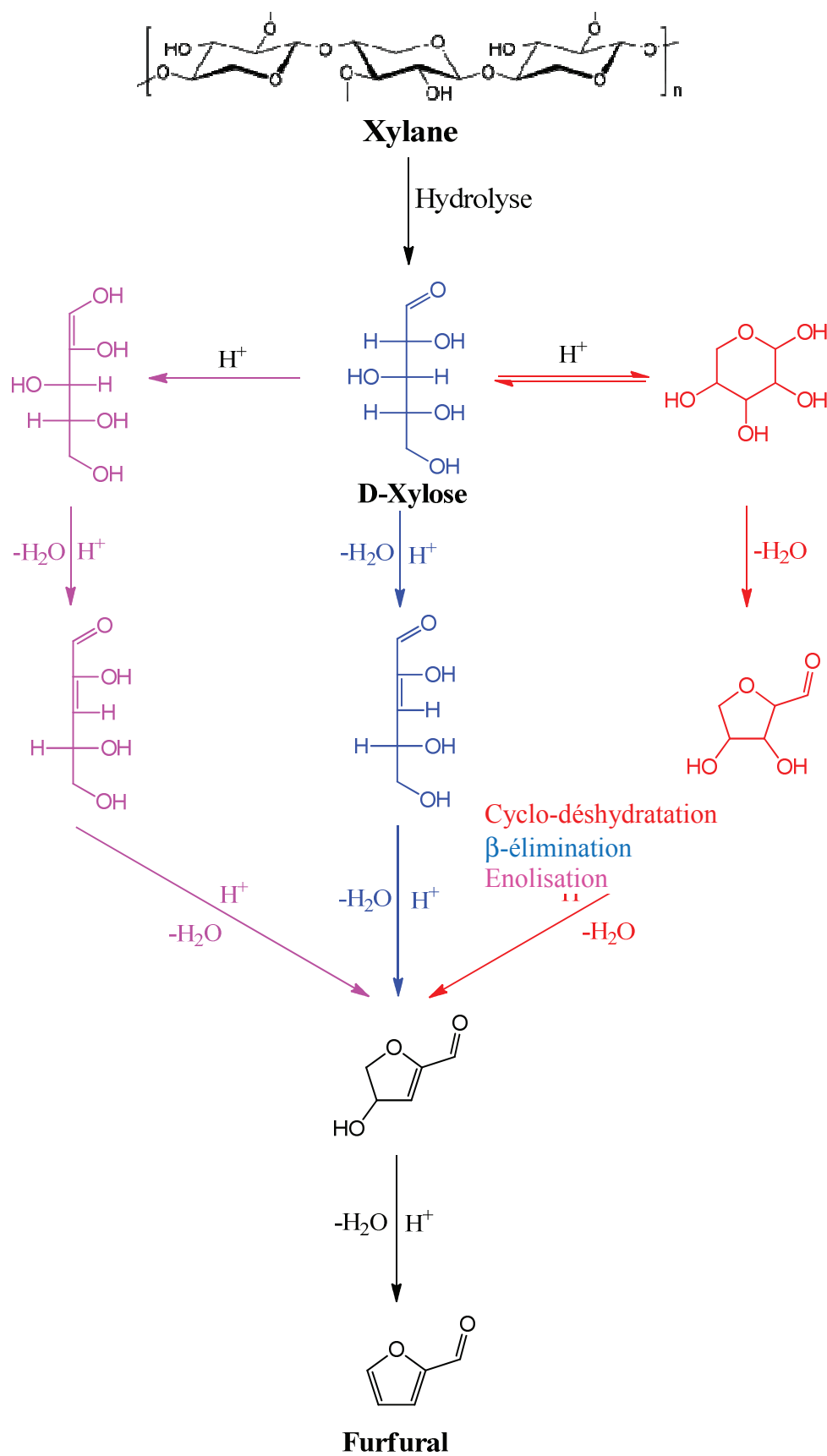


**Schéma 9 :** Mécanisme d'hydrolyse des pentosanes en pentoses d'après [28].

Plusieurs mécanismes de déshydratation de pentoses en furfural ont été proposés, suivant les conditions réactionnelles et le système catalytique utilisés [29]. On a recensé deux familles de mécanismes possibles (selon la forme initiale du pentose considéré) :

- *déshydratation de la forme acyclique (linéaire) des pentoses via des intermédiaires formés soit par énoisation [30] soit par  $\beta$ -élimination [31] ;*
- *déshydratation de la forme cyclique (pyranique) des pentoses par protonation du groupement hydroxyle en position C2 [32].*

Le Schéma 10 représente différentes voies possibles de déshydratation du xylose en furfural proposées dans la littérature.



**Schéma 10** : Mécanismes possibles de la déshydratation du xylose en furfural en milieu acide [30,31,32].

### II. 1. 4) Procédés industriels d'obtention du furfural :

L'hydrolyse des pentosanes en pentoses et la déshydratation des pentoses en furfural sont catalysées par des acides. La plupart des procédés de production commerciale du furfural utilisent des acides forts minéraux ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) en réacteurs batch ou continus. Ces procédés de fabrication sont connus pour leurs grandes consommations énergétiques liées aux températures de travail ( $>150^\circ\text{C}$ ), à l'utilisation de grandes quantités de vapeur d'eau pour entraîner le furfural et éviter sa dégradation, mais aussi à l'étape de distillation azéotropique qui permet de purifier le furfural produit [33]. Le Tableau 4 regroupe les principaux procédés industriels ou en développement de production du furfural.

**Tableau 4 :** Procédés industriels de fabrication du furfural.

| Procédé             | Technologie             | Système catalytique                                | Température (Pression de vapeur)      | Rendement en furfural | Réf.    |
|---------------------|-------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---------|
| <b>Quaker Oats</b>  | Réacteurs               | 2,25%pds $\text{H}_2\text{SO}_4$                   | 153 °C (HP)                           | 40-52 %               | [33]    |
| <b>Chinois</b>      | Batch                   | 1,5%pds $\text{H}_2\text{SO}_4$                    | 160 °C (6-7bar)                       | 50 %                  | [33]    |
| <b>Agrifurane</b>   | Réacteurs en cascade    | 1%pds $\text{H}_2\text{SO}_4$                      | 177-161 °C (9-6 bar)                  | -                     | [33]    |
| <b>Quaker Oats*</b> |                         | $\text{H}_2\text{SO}_4$ dilué                      | 184 °C (11 bar)                       | 55 %                  | [33]    |
| <b>Rosenlew</b>     | Réacteur à flux continu | Auto-catalytique (acides organiques formés)        | 180 °C (10 bar)                       | 60%                   | [34,47] |
| <b>SupraYield**</b> |                         | $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ | 230-170 °C (HP) (flash décompression) | 70%                   | [35]    |

\* Stoppé en 1997

\*\* Procédé non commercialisé

L'utilisation des acides forts homogènes provoquent d'énormes problèmes de corrosion des installations et de toxicité associés aux énormes volumes de déchet liquide. De surcroît, les rendements obtenus avec les procédés actuels restent faibles à cause des réactions secondaires de dégradation du furfural et des pentoses, de l'entraînement d'une partie du furfural avec la phase vapeur mais aussi dans le résidu solide. Les réactions indésirables sont des réactions de condensations entre le furfural et les produits intermédiaires et d'auto-résinification du furfural.

### II. 1. 5) Vers de nouveaux systèmes catalytiques :

Dans le but de réduire ou d'éliminer les effluents acides générés par les procédés traditionnels de fabrication du furfural, de nombreux systèmes catalytiques hétérogènes ont été étudiés afin de se passer de l'utilisation des milieux acides forts homogènes et des conditions de températures et de pressions excessives de vapeur d'eau. Parmi ces systèmes

catalytiques on trouve les zéolithes acides [36], les hétéropolyacides [37], les oxydes dopés [38], les résines acides [39] et les chlorures métalliques [40], qui sont souvent associés à des solvants liquides plus ou moins complexes comme les liquides ioniques [41], des mélanges biphasiques (MIBK/DMSO-H<sub>2</sub>O) [42] ou des solvants organiques [43]. La plupart de ces systèmes sont étudiés en réacteur batch sur une large gamme de température (60-200 °C) mais aussi sur des appareillages qui permettent un criblage à haut débit.

Par exemple, il a été montré que les sels des halogénures métalliques (KCl, NaCl, KI, KBr, FeCl<sub>3</sub>) associés à un milieu acide permettraient de promouvoir la formation de l'intermédiaire 1,2-énediol et favoriser la formation de furfural à partir du D-xylose [44]. Un rendement maximal de 81% avec une sélectivité de 90% sont rapportés à 200°C en milieu aqueux d'acide dilué (HCl, 50 mM) en présence de 5% pds de NaCl [45]. L'utilisation des systèmes biphasiques aqueux/organiques, associés à un catalyseur acide homogène (acides minéraux) ou hétérogène (zéolithes), ont fait aussi l'objet de nombreuses études. Ils permettent d'améliorer les rendements en furfural par extraction du furfural formé de la phase aqueuse vers la phase organique, ce qui permet de limiter la perte en sélectivité due aux réactions secondaires en phase aqueuse. Des rendements allant jusqu'à 98% ont été rapportés en réacteur à flux continu à 260 °C en milieu eau/toluène et en présence d'une H-Modérnite imprégnée par l'acide phosphorique [46]. Récemment, l'utilisation des solides acides a été étendue à l'utilisation des fluides super-critiques comme système d'extraction [47]. Par exemple, l'utilisation du CO<sub>2</sub> super-critique permettrait de doubler le rendement en furfural, passant de 30% à 60% en présence de TiO<sub>2</sub> sulfatée à 180°C et sous 200 bar [48].

Jusqu'à présent, et malgré les performances catalytiques prometteuses obtenues en présence des systèmes catalytiques hétérogènes, aucun procédé catalytique viable et durable de fabrication du furfural à partir des pentoses n'a concurrencé les procédés commerciaux utilisant les acides homogènes. L'utilisation des catalyseurs acides hétérogènes en milieux aqueux s'avère être un grand défi, du fait de l'instabilité des intermédiaires et du produit de la déshydratation mais aussi de la désactivation des catalyseurs utilisés en présence d'eau et de leur désactivation par empoisonnement [49].

### II. 1. 6) Voies de valorisation du furfural :

La production du furfural à grande échelle a aidé à développer la chimie des dérivés furaniques. Le furfural est utilisé comme agent d'extraction en pétrochimie dans le procédé de fabrication des huiles lubrifiantes à partir du résidu de la distillation atmosphérique du pétrole. Il est aussi utilisé comme précurseur de l'alcool furfurylique. Actuellement, 65% du furfural produit mondialement est converti en alcool furfurylique. Ce dernier entre dans la synthèse de nombreux produits chimiques comme les résines furaniques, les solvants (MTHF, THF) ou encore les esters de l'acide lévulinique. D'autres applications potentielles du furfural ont vu le jour ces 20 dernières années, plus particulièrement dans la production de biocarburants (alcane : C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>) par réactions de condensation aldolique couplée à une hydrodésoxygénation

catalytique [50]. Le Schéma 11 regroupe l'ensemble des produits chimiques pouvant dériver du furfural :

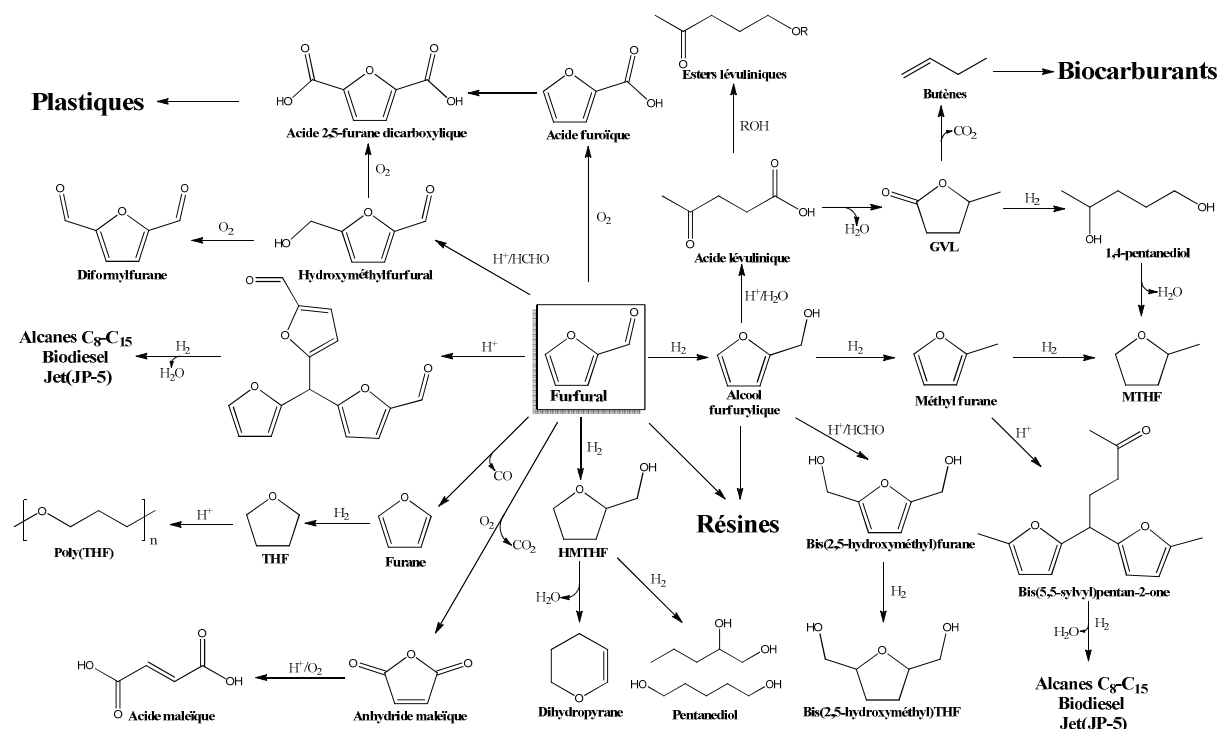


Schéma 11 : Exemples d'application du furfural [21,33,50].

## II. 2 Production et valorisation du 5-hydroxyméthylfurfural

Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est un dérivé furanique obtenu par déshydratation d'hexoses en milieu acide. Il est considéré comme une molécule plateforme hautement valorisable en intermédiaires chimiques (monomères et précurseurs de biodiesel).

### II. 2. 1) Propriétés physico-chimiques du HMF

Le HMF est un dérivé furanique porteur d'une fonction aldéhyde en position 2 et d'une fonction hydroxyméthyle en position 5. Le HMF commercialisé se présente sous la forme d'un solide jaune à bas point de fusion, très soluble dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques.

Le Tableau 5 résume quelques propriétés physico-chimiques du HMF [51].

Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques du HMF [51].

|                    |                                 |
|--------------------|---------------------------------|
| N° CAS             | 67-47-0                         |
| Nom IUPAC          | 5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde |
| Formule développée |                                 |



|                                                                 |                                                                          |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>Formule brute</b>                                            | $C_6H_6O_3$ (C 57,1 %, H 4,8 %, O 38,1 %)                                |
| <b>Apparence</b>                                                | Solide jaune ; odeur de fleurs de camomille                              |
| <b>Masse molaire</b>                                            | $126,11 \text{ g mol}^{-1}$                                              |
| <b>Température de fusion</b>                                    | $31,5 \text{ }^\circ\text{C}$                                            |
| <b>Solubilité à <math>20 \text{ }^\circ\text{C}</math></b>      | Totalement soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques |
| <b>Masse volumique à <math>20 \text{ }^\circ\text{C}</math></b> | $1,243 \text{ g mL}^{-1}$                                                |

### II. 2. 2) Voies d'obtention du HMF

#### II.2.2.1) Histoire du HMF

Le HMF a été découvert pour la première fois par Dull [52] et Kiermeyer [53] en 1895 simultanément. En partant du fructose pour le premier et du saccharose pour le deuxième, ils ont synthétisé une nouvelle molécule qu'ils ont appelée oxyméthylfurfural. Au fil des années, de nombreux chercheurs ont essayé de reprendre la méthode de synthèse du HMF publiée par Dull et Kiermeyer afin de proposer un mécanisme réactionnel, développer d'autres méthodes de préparation, étudier les propriétés physiques et chimiques de cette molécule et explorer ses applications. Le Schéma 12 donne l'évolution du nombre d'études publiées sur la préparation et la valorisation du HMF [54].

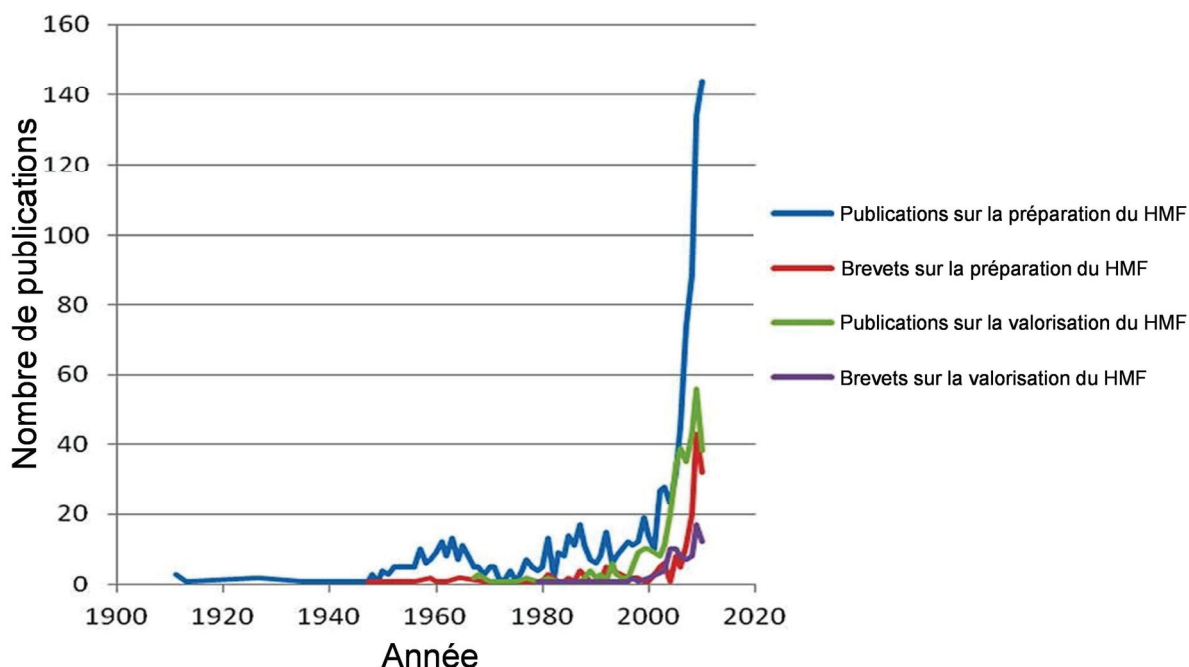
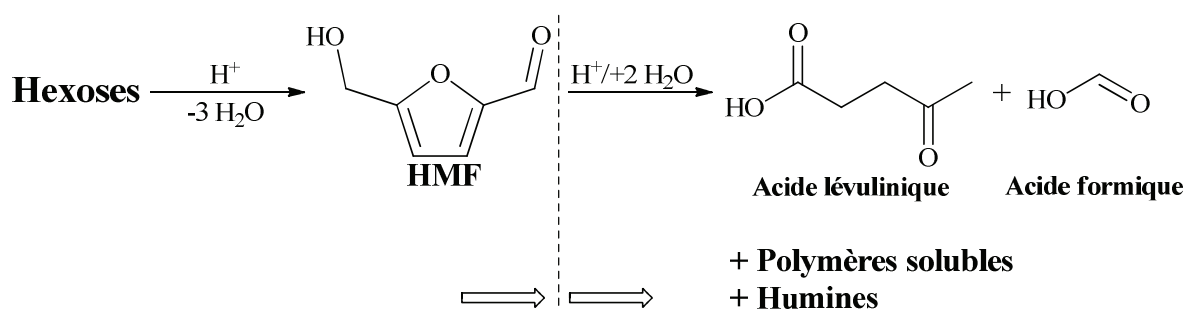


Schéma 12 : Nombre de publications sur le HMF durant les 100 dernières années [54]

#### II.2.2.2) Procédés de déshydratation du glucose et de ses dérivés

Depuis la découverte du HMF, de nombreuses équipes de recherche essaient de

développer des procédés efficaces de production du HMF à partir des hexoses (monosaccharides ou polysaccharides). Les premières études se sont exclusivement focalisées sur l'utilisation des acides forts ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) en milieu aqueux surchauffé comme pour la production du furfural. Ces systèmes catalytiques ne sont pas efficaces et donnent de faibles rendements en HMF. La perte de sélectivité observée dans le cas du fructose est due aux réactions parallèles, conduisant à la formation des humines à partir des intermédiaires de la déshydratation, mais aussi à la réaction successive qui conduit à la formation de l'acide lévulinique et de l'acide formique par réhydratation (favorisé en milieu acide fort) du HMF formé.



**Schéma 13** : Réactions de déshydratation des hexoses et de réhydratation du HMF

La réaction de déshydratation est plus efficace et sélective si elle est effectuée sur le fructose plutôt que le glucose. Par exemple, X. Qi et coll. [55] ont obtenu un rendement en HMF de 47% à 97% de conversion du fructose (2%pds) à 200 °C et en présence de 50 %pds de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Par contre, quand ils ont remplacé le fructose par le glucose, le rendement en HMF ne dépassait pas 3% avec une conversion de 10%. Ceci a été confirmé récemment en milieux eau-acides carboxyliques concentrés par de Souza et coll. [56].

Pour essayer de limiter la perte de rendement en HMF par hydrolyse, différentes stratégies ont alors été développées consistant à effectuer la réaction dans des solvants aprotiques (diméthylsulfoxyde DMSO), dans des systèmes biphasiques avec une phase extractive non soluble à l'eau (MIBK, Toluène) afin d'isoler le HMF dès sa formation, en solvant liquide ionique, en solvant ou en mélanges eau/acides organiques (acétique, formique, lactique, maléique, oxalique), inorganiques (sulfurique, chlorhydrique), des sels ( $\text{MgCl}_2$ ), des catalyseurs  $\text{LaCl}_3$ , et des solides acides (résines échangeuses de cations, phosphates de vanadyle, zéolithes-H, acide niobique ...). Le Tableau 6 regroupe quelques études publiées sur la déshydratation des hexoses en présence des différents systèmes catalytiques en milieu monophasique aqueux ou organique.

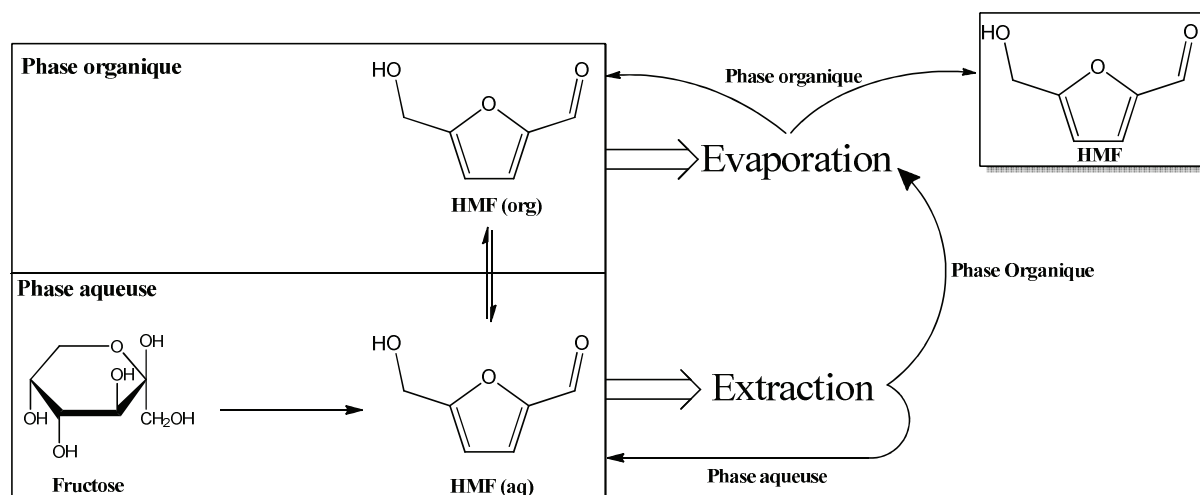
**Tableau 6 :** Principaux résultats publiés sur la déshydratation des hexoses en présence de différents systèmes catalytiques en milieux monophasiques.

| Substrat           | Solvant              | Catalyseur                           | Temp. (°C) | Temps de réaction | Conv. (%) | Rend. (%) | Réf. |
|--------------------|----------------------|--------------------------------------|------------|-------------------|-----------|-----------|------|
| Fructose (4,5%pds) | H <sub>2</sub> O     | Sans catalyseur                      | 175        | 1,5 h             | 72        | 56        | [57] |
| Glucose (3%pds)    | H <sub>2</sub> O     | Sans catalyseur                      | 220        | 30 min            | 71        | 32        | [58] |
| Fructose (8%pds)   | Acétone/DMSO (70:30) | Sans catalyseur                      | 180        | 20 min            | 85        | 66        | [59] |
| Fructose (11%pds)  | H <sub>2</sub> O     | Acide acétique                       | 200        | 20 min            | 92        | 58        | [60] |
| Fructose (2%pds)   | H <sub>2</sub> O     | HCl/ZnCl <sub>2</sub>                | 120        | -                 | 97        | 53        | [61] |
| Fructose (10%pds)  | DMA                  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaBr | 100        | 2 h               | -         | 93        | [62] |
| Fructose (2%pds)   | DMSO                 | Sc(OTf) <sub>3</sub>                 | 120        | 2 h               | 83        | 100       | [63] |
| Fructose (2%pds)   | DMSO                 | Amberlyst 15                         | 120        | 2 h               | 100       | 100       | [64] |
| Glucose (3%pds)    | DMF                  | HT/Amberlyst 15                      | 100        | 3 h               | 76        | 41        | [65] |
| Fructose (2%pds)   | DMSO                 | H-BEA                                | 120        | 2 h               | 100       | 97        | [64] |
| Glucose (12%pds)   | H <sub>2</sub> O     | HY                                   | 160        | 3 min             | 83        | 8         | [66] |
| Fructose (1%pds)   | H <sub>2</sub> O     | ZrP                                  | 240        | 2 min             | 81        | 49        | [67] |
| Inuline (6%pds)    | H <sub>2</sub> O     | ZrP                                  | 100        | 1 h               | 50        | 36        | [68] |
| Sucrose (3%pds)    | DMF                  | HT/Amberlyst 15                      | 120        | 3 h               | 58        | 54        | [69] |
| Fructose (9%pds)   | [EMIm]Cl             | -                                    | 120        | 3 h               | 100       | 73        | [70] |
| Fructose (8%pds)   | [BMIm]Cl             | Amberlyst 15                         | 80         | 10 min            | 99        | 84        | [71] |

D'après les travaux résumés dans le Tableau 6, le glucose est moins réactif que le fructose. Pour contourner ce problème de stabilité, le glucose est avantageusement isomérisé en présence d'un catalyseur basique en fructose qui est ensuite déshydraté par catalyse acide pour donner le HMF [65].

On constate aussi que la majorité des travaux de production du HMF est axée sur la conversion des monosaccharides. D'un point de vue économique et environnemental, il est également intéressant d'utiliser les polysaccharides comme matière première. Mais cette matière première rajoute d'autres challenges à la complexité de la réaction de déshydratation. En plus de sa faible solubilité dans la plupart des solvants conventionnels, les polysaccharides doivent être en premier lieu dépolymérisés en monosaccharides.

Dans le but de maximiser le rendement en HMF, un certain nombre d'équipes ont associé la réaction de déshydratation des hexoses en milieu aqueux avec une extraction *in-situ* du HMF dans une phase organique. Cette extraction permet de minimiser la dégradation du HMF formé par la réaction de réhydratation favorisée en milieu aqueux acidifié (Schéma 14).



**Schéma 14 :** Déshydratation du fructose en milieux biphasiques avec extraction *in-situ* du HMF d'après [72].

Le Tableau 7 regroupe quelques travaux sur la déshydratation des hexoses en milieux biphasiques.

**Tableau 7** : Sélection de résultats publiés sur la déshydratation des hexoses en présence de différents systèmes catalytiques en milieux biphasiques.

| Substrat             | Milieu réactionnel<br>(Solvant d'extraction)  | Catalyseur                                                                 | Temp.<br>(°C) | Conv.<br>(%) | Rend.<br>(%) | Réf. |
|----------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|------|
| Fructose<br>(10%pds) | H <sub>2</sub> O/DMSO<br>(CH <sub>2</sub> Cl) | Sans catalyseur                                                            | 140           | 100          | 87           | [42] |
| Glucose<br>(10%pds)  | H <sub>2</sub> O/DMSO<br>(CH <sub>2</sub> Cl) | Sans catalyseur                                                            | 140           | 62           | 30           | [42] |
| Fructose<br>(10%pds) | H <sub>2</sub> O<br>(MIBK)                    | HCl                                                                        | 140           | -            | 74           | [73] |
| Fructose<br>(23%pds) | H <sub>2</sub> O<br>(MIBK)                    | Cs <sub>2,5</sub> H <sub>0,5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>        | 115           | 78           | 74           | [74] |
| Fructose<br>(23%pds) | H <sub>2</sub> O<br>(MIBK)                    | H-Mordenite<br>(Si/Al=11)                                                  | 165           | 54           | 50           | [75] |
| Glucose<br>(6%pds)   | H <sub>2</sub> O<br>(2-butanol)               | NA-p<br>(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) | 160           | 70           | 58           | [76] |
| Inuline<br>(9%pds)   | H <sub>2</sub> O<br>(MIBK)                    | H-Mordenite<br>(Si/Al=11)                                                  | 165           | 44           | 39           | [75] |
| Glucose<br>(2%pds)   | H <sub>2</sub> O<br>(THF)                     | HCl/AlCl <sub>3</sub>                                                      | 170           | 90           | 56           | [77] |

L'utilisation des systèmes biphasiques semble être simple ; de bons rendements sont rapportés par rapport aux systèmes monophasiques aqueux. Ces systèmes semblent être extrapolables à l'échelle industrielle bien qu'ils nécessitent des quantités relativement importantes de solvant d'extraction mais aussi l'ajout de sels pour favoriser la partition du HMF dans la phase organique. On constate aussi que parmi les nombreux travaux publiés sur la production du HMF, peu d'entre eux s'intéressent à la purification du HMF et au recyclage des catalyseurs et des solvants de la réaction ou d'extraction. Jusqu'à présent, les essais pilotes de production du HMF n'ont pas été couronnés de succès [54].

Récemment, la société néerlandaise Avantium Chemicals a breveté un procédé de production d'intermédiaires chimiques dérivés du HMF. Le procédé breveté consiste à stabiliser le HMF immédiatement après sa formation en le transformant en éthers par exemple le 5-méthoxyméthylfurfural (MMF) dans le méthanol ou en esters dans un solvant acide organique ce qui rend le procédé plus sélectif [78,79,80]. Une stratégie similaire a été brevetée par M. Mascal où il revendique un procédé de production du 5-chlorométhylfurfural (CMF), un autre dérivé plus stable du HMF, avec des rendements élevés. L'avantage de ce

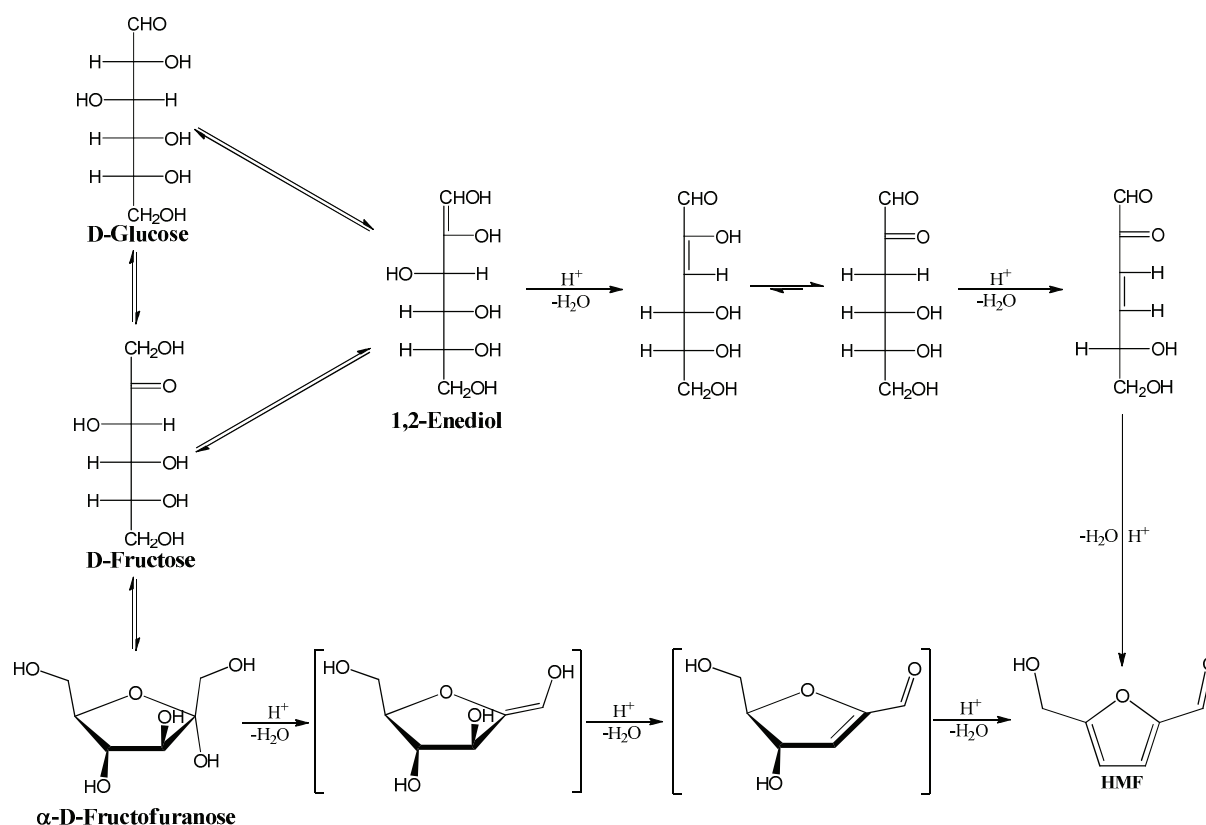
procédé est que de bons rendements en CMF sont décrits en partant de la biomasse lignocellulosique [81].

Dernièrement, la société suisse AVA Biochem a construit une unité de production de l'HMF avec une capacité annuelle de production de 20 tonnes. Elle utilise le procédé de carbonisation hydrothermale (HTC) adapté par l'institut de technologie de Karlsruhe (KIT). Le procédé consiste à traiter la biomasse lignocellulosique (spécialement le bois) en milieu aqueux surchauffé, à 220°C et sous 22 bar de pression dans des réacteurs batch en série, où les différentes étapes de conversion et de séparation sont effectuées [82].

### ***II.2.2.3) Mécanismes de déshydratation des hexoses et de ses dérivés***

Dans la littérature, différents mécanismes de déshydratation des hexoses ont été proposés en fonction de la nature du catalyseur utilisé, le milieu réactionnel (H<sub>2</sub>O, DMSO, liquides ioniques) et le substrat de départ. Les principaux mécanismes rapportés décrivent la déshydratation directe des hexoses en HMF en milieu aqueux en présence d'un catalyseur acide via la forme cyclique ou la forme acyclique des intermédiaires.

Ce mécanisme s'apparente au mécanisme de déshydratation des pentoses décrit dans la section II. 1. 3). Il décrit la formation du HMF par élimination de 3 molécules de H<sub>2</sub>O à partir des sucres en C6. Deux voies de déshydratation directe des hexoses sont proposées. La voie acyclique qui suppose la formation d'un intermédiaire énolique (1,2-enediol) par isomérisation suivie de deux  $\beta$ -déshydratations consécutives et une fermeture de cycle avec une élimination finale d'une molécule d'eau pour former le HMF [83]. La nature du substrat de départ est un paramètre limitant de la déshydratation vu qu'il a été démontré que le glucose est moins réactif que le fructose. Ceci est expliqué par la stabilité de la structure cyclique du glucose qui empêche la formation de l'intermédiaire acyclique 1,2-enediol, qui est l'étape limitante à partir du glucose. La deuxième voie de déshydratation directe des hexoses est la voie cyclique. Cette voie est toujours proposée en partant du fructose où l'hémiacétal en position C2 est déshydraté en premier, ensuite, l'intermédiaire formé subit deux déshydratations pour former le HMF [84]. Le Schéma 15 donne les mécanismes de déshydratation directe du fructose.



**Schéma 15 :** Mécanismes de déshydratation directe du fructose [83,84].

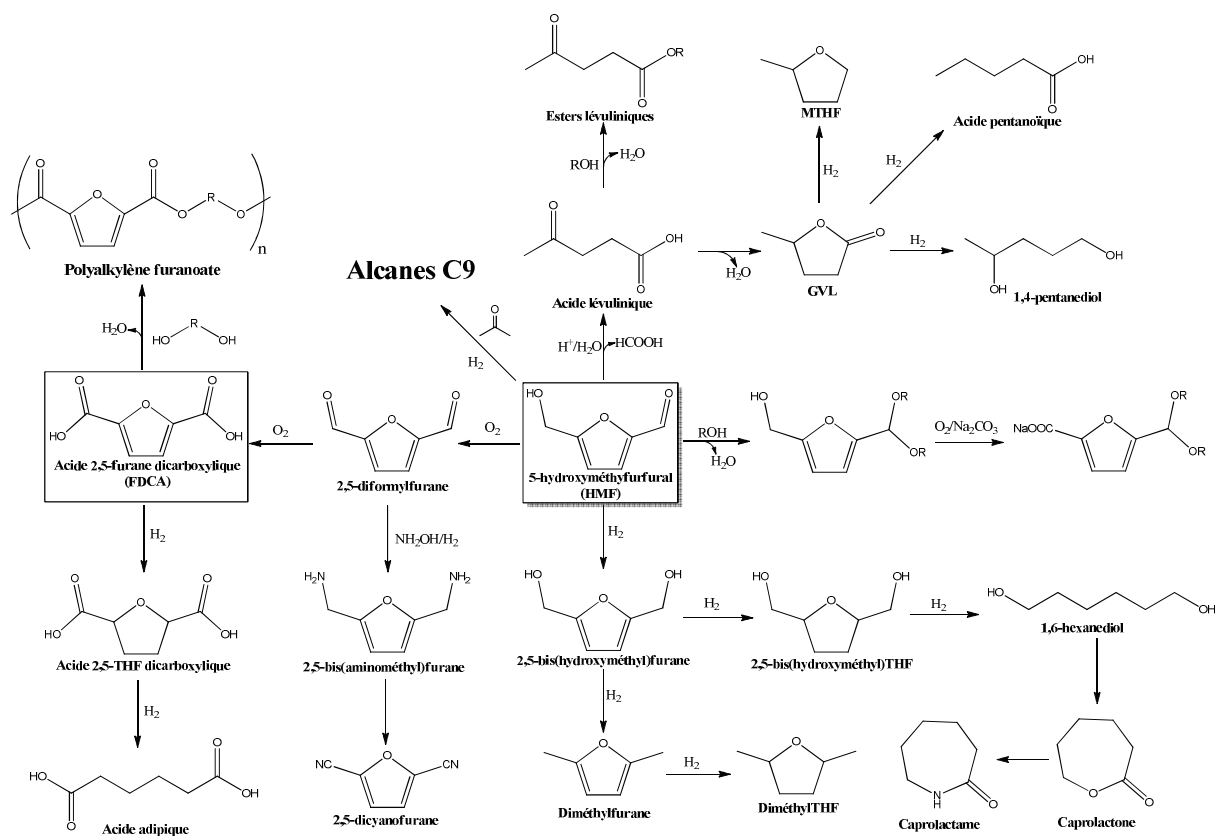
En raison du moindre coût du glucose par rapport au fructose, de nombreux travaux ont étudié la réaction d'isomérisation du glucose en fructose. De nombreux systèmes catalytiques ont été explorés. Les plus efficaces semblent être les chlorures métalliques ( $CrCl_2$ ,  $SnCl_4$ ) en milieu liquides ioniques (par exemple, le chlorure de 1-éthyl-2-méthyl imidazolium [EMIm]Cl) [70,85] mais aussi des solides basiques [86]

*L'association d'un catalyseur efficace d'isomérisation (catalyseur basique) à un catalyseur acide pour la déshydratation rendra le mécanisme de déshydratation cyclique du fructose beaucoup plus probable que le mécanisme de déshydratation acyclique, comme celle-ci n'explique pas les grandes différences de réactivité et de sélectivité entre le fructose et le glucose pour la formation du HMF.*

## II. 2. 3) Valorisations du HMF

Le HMF est considéré comme une molécule plateforme aux potentialités commerciales et techniques très intéressantes. La présence de deux fonctions oxygénées sur le cycle furanique rend le HMF susceptible de subir de nombreuses transformations chimiques comme l'oxydation, l'hydrogénation ou l'éthérification. Parmi les molécules d'intérêt accessibles à partir du HMF il y a l'acide 2,5-furane dicarboxylique, classé au second rang des synthons d'intérêt dans le rapport du département américain de l'énergie (DOE) et considéré comme le futur substituant de l'acide téréphtalique ou de l'acide isophtalique, monomère issu du pétrole et qui entre dans la production des polyesters, des polyamides et des polyuréthanes

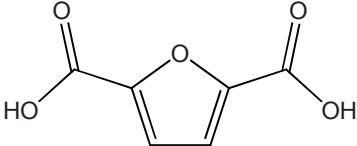
[23]. Le HMF peut aussi être converti en 2,5-diméthylfurane (DMF), un biocarburant qui pourrait avoir une efficacité énergétique supérieure de 40% à celle du bioéthanol [50]. Il est aussi le précurseur de l'acide lévulinique, utilisé comme intermédiaire de production du méthyltétrahydrofurane, de la  $\gamma$ -valérolactone ou des esters lévuliniques. Le Schéma 16 représente les différents intermédiaires chimiques qui peuvent être obtenus à partir du HMF.



**Schéma 16 :** Conversion du HMF en intermédiaires chimiques à haute valeur ajoutée.

Le FDCA est un dérivé furanique relativement stable. Ses propriétés physiques telles que l'insolubilité dans la plupart des solvants courants (sauf le DMSO), et un point de fusion très élevé (~342 °C) semblent indiquer de fortes interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène). En dépit de sa stabilité chimique, le FDCA peut être converti en une panoplie d'intermédiaires chimiques, comme les dihalogénures carboxyliques, les diesters ou les diamides [87]. Le Tableau 8 regroupe quelques propriétés physico-chimiques du FDCA.

**Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques du FDCA [88].**

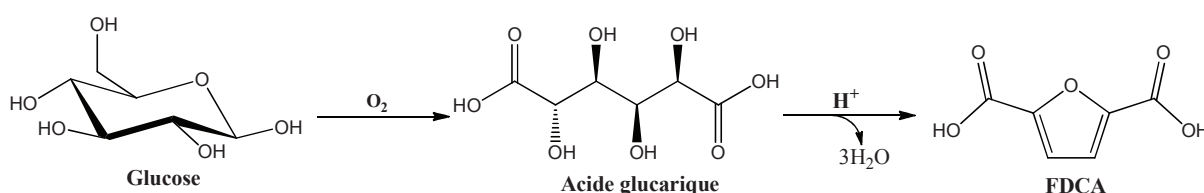
|                    |                                                                                      |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| N° CAS             | 3238-40-2                                                                            |
| Nom IUPAC          | Acide 2,5-furane dicarboxylique                                                      |
| Formule développée |  |
| Formule brute      | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub>                                         |



|                              |                                                                                      |
|------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Apparence</b>             | Solide blanc                                                                         |
| <b>Masse molaire</b>         | 156,09 g mol <sup>-1</sup>                                                           |
| <b>Température de fusion</b> | 342 °C                                                                               |
| <b>pK<sub>a</sub></b>        | 2,28 à 25°C                                                                          |
| <b>Solubilité</b>            | Soluble dans le DMSO<br>Partiellement soluble d'eau (~1 g L <sup>-1</sup> , à 25 °C) |
| <b>Masse volumique</b>       | 1,604 g mL <sup>-1</sup> à 20 °C                                                     |

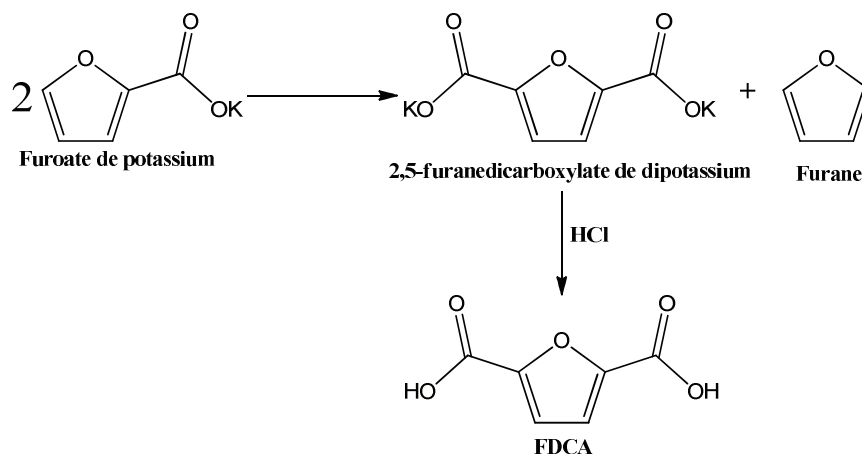
Le FDCA peut être obtenu aussi à partir de :

- l'acide glucarique par cyclodéshydratation en milieu acide fort [89] ;



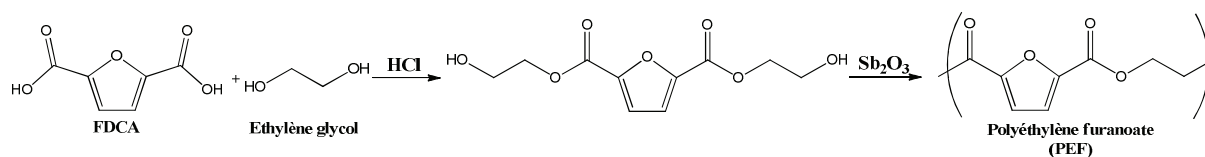
**Schéma 17 :** Synthèse du FDCA par cyclodéshydratation de l'acide glucarique.

- l'acide furoïque par disproportionation en présence d'un acide de Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $CdI_2$ , ...) [90,91].



**Schéma 18 :** Synthèse du FDCA par disproportionation du furoate de potassium.

Cependant, la principale application du FDCA qui attire beaucoup d'attention depuis quelques années est la polymérisation. Par exemple, le polyéthylène furanoate, est un polyester préparé par polytransestérification du FDCA et de l'éthylène glycol [92].



**Schéma 19 :** Synthèse du PEF par polytransestérification [92]

Le PEF possède des propriétés mécaniques et thermiques très intéressantes [93]. Il présente des propriétés mécaniques améliorées, une perméabilité à l'oxygène au CO<sub>2</sub> réduite, une température de transition vitreuse plus élevée et une faible mobilité des chaînes comparées au polyéthylène téréphtalate (PET) [94]. C'est notamment le cas d'une fibre polyamide entièrement furanique dont les caractéristiques mécaniques seraient analogues à celles du Kevlar [95].



### III Partie 3 : Hydroxyméthylation du furfural en HMF

#### Introduction

Dans cette partie nous allons décrire l'état de l'art de la réaction de l'hydroxyalkylation des dérivés furaniques. Dans un premier temps, nous décrirons les propriétés chimiques et la réactivité des dérivés furaniques. Dans un second temps, nous discuterons les principaux travaux portant sur la réaction d'hydroxyalkylation des composés aromatiques et des dérivés furaniques en milieu acide, puis en dernier lieu nous présenterons les principaux types de solides acides utilisés pour cette réaction et leurs caractéristiques.

#### III. 1 Les dérivés furaniques

Les premiers composés aromatiques ont été découverts au 19<sup>ème</sup> siècle, et ce sont les odeurs caractéristiques qu'ils dégagent qui leur ont valu leur appellation d'aromatiques. D'un point de vue physique, ils possèdent une stabilité dite "de conjugaison" due à la délocalisation d'électron  $\pi$  localisés dans des orbitales liantes facilitée par la forme cyclique. En 1913, le scientifique allemand Erich Hückel a émis une règle permettant de définir les composés aromatiques cycliques selon leur nombre d'électrons :

- Les composés possédant  $4n+2$  électrons  $\pi$  sont aromatiques ;
- Les composés possédant  $4n$  électrons  $\pi$  sont anti-aromatiques où  $n$  est un entier positif non nul.

Pour qu'un composé soit aromatique il doit aussi être de forme cyclique et plane.

Le furane est un hétérocycle aromatique qui respecte la règle de Hückel. Il possède une énergie de résonance comprise entre 62,3 et 96,2 kJ mol<sup>-1</sup>. Cette énergie est inférieure à celle du benzène, du thiophène ou du pyrrole, ce fait du furane le composé le moins aromatique. Cette faible aromaticité explique que le furane peut aussi réagir comme un diène cyclique dans certaines réactions de Diels-Alder. Cependant, le furane étant électro-excédentaire, les réactions de substitution électrophiles aromatiques sont nettement plus rapides que sur les analogues benzéniques. Le furane est aussi un éther cyclique. Il est particulièrement sensible aux ouvertures de cycle en milieu aqueux acide.

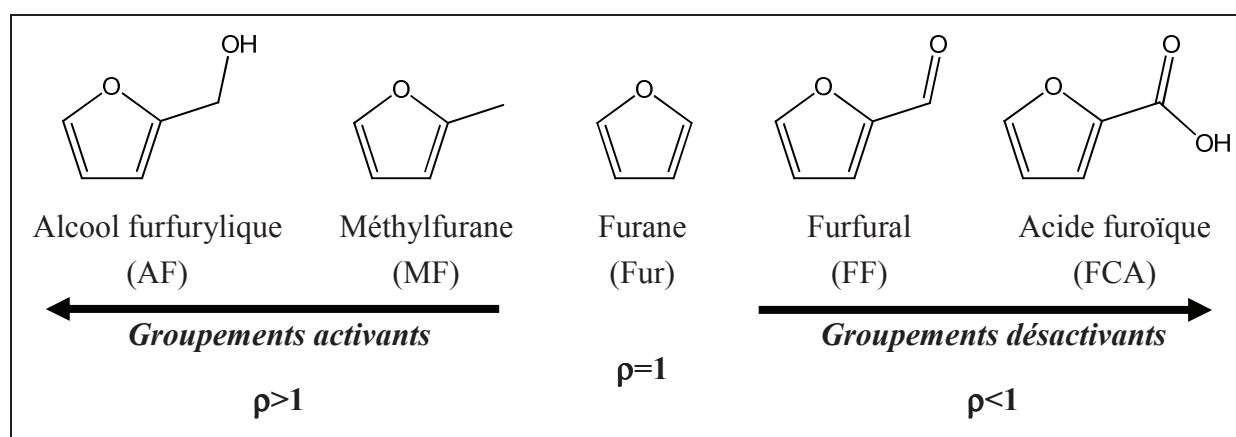
La réactivité des dérivés furaniques (monosubstitués) vis-à-vis d'une nouvelle substitution dépend fortement de la nature du substituant déjà présent. La réactivité est d'autant plus grande que le substituant apporte des électrons au système et stabilise les charges positives (par effet de conjugaison). L'influence des substituants sur la réactivité du composé a été mise en équation par Brown et Hammett [96] qui leur ont attribué des coefficients caractéristiques. L'équation de Hammett (**1**) proprement dite a pour expression :

$$\log \left( \frac{k_R}{k_0} \right) = \rho \cdot \sigma \quad (1)$$

$k_R$  : Constante de vitesse du dérivé substitué par R.  
 $k_0$  : Constante de vitesse du dérivé non-substitué.  
 $\rho$  : Constante caractéristique de la réaction.  
 $\sigma$  : Constante caractéristique du substituant.

Le point de départ de la détermination de la valeur des paramètres  $\sigma$  est la définition d'un équilibre de référence, pour lequel  $\rho = 1$  et d'un substituant de référence, H (dans notre cas le furane), pour lequel  $\sigma = 0$ .

La nature du groupement fonctionnel présent en position 2 contrôle donc la réactivité de la position 5 du cycle furanique. En général, Les groupements donneurs (-OH, -OR, -R) sont des groupements activants. Par contre, les groupements attracteurs (-CHO, -COOH, -NH<sub>3</sub>) sont des groupements désactivants, ils stabilisent la position 5 et inhibent ainsi les réactions de substitutions électrophiles.

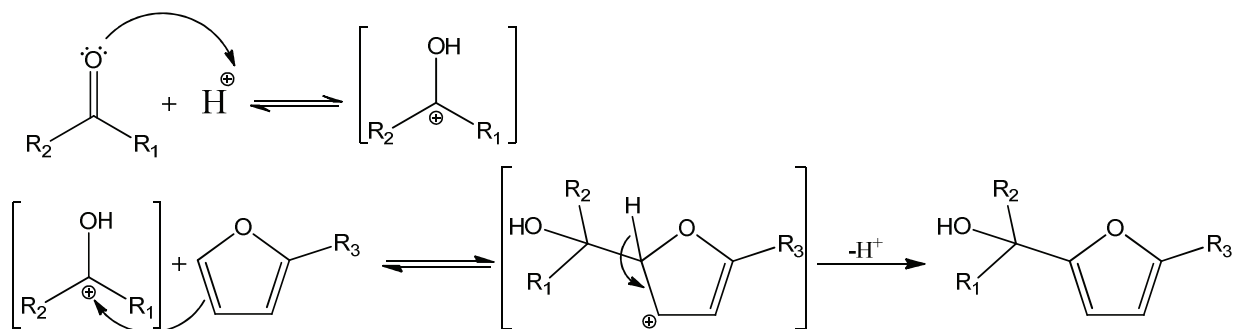


**Schéma 20 : Réactivité des dérivés furaniques.**

### III. 2 La réaction d'hydroxyalkylation en milieu acide

L'ajout d'une fonction alcool -CR<sub>2</sub>-OH sur des composés organiques peut s'effectuer selon diverses réactions, et sur divers substrats, qu'ils soient aromatiques ou aliphatiques. Parmi les réactions les plus utilisées on distingue l'hydroxyalkylation, qui consiste à introduire directement un groupement hydroxyalkyle (-CR<sub>2</sub>-OH) sur un substrat, le plus souvent des noyaux aromatiques.

La réaction d'hydroxyalkylation est une réaction de substitution électrophile classique (SE2), cas particulier de la réaction de Friedel-Crafts, au cours de laquelle un cycle aromatique est hydroxyalkylé (substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement hydroxyalkyle -CR<sub>2</sub>-OH). Cette réaction est souvent catalysée par des acides (acides de Lewis ou de Brønsted) [97] où l'électrophile est un composé carbonylé. L'hydroxyalkylation d'un dérivé furanique procède selon le Schéma 21.



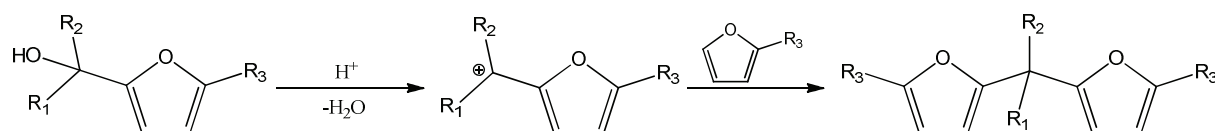
**Schéma 21 :** Mécanisme de la réaction d'hydroxyalkylation d'un noyau furanique par un dérivé carbonylé, en présence d'un acide de Brønsted.

Dans un premier temps, il y a formation de l'espèce électrophile par protonation du composé carbonylé (agent hydroxyalkylant). L'électrophile ainsi formé initie la substitution électrophile sur le noyau furanique et conduit à la formation de l'alcool correspondant.

Dans le cas des dérivés furaniques substitués en position 2, l'hydroxyalkylation est préférentielle en position 5, et elle dépendra de divers paramètres, particulièrement :

- les conditions opératoires (température, temps de réaction, ...) ;
- les effets électroniques du groupement en position 2 (R<sub>1</sub>) ;
- l'agent hydroxyalkylant (groupes R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>) ;
- et le catalyseur utilisé.

Néanmoins, il est rapporté que la réaction ne s'arrête pas au produit primaire d'hydroxyalkylation (monomère) [98], qui peut réagir rapidement en présence d'un autre noyau furanique pour former ensuite un produit de condensation (dimère). La dimérisation procède selon le Schéma 22.



**Schéma 22 :** Réaction de dimérisation d'un cycle furanique.

Il s'agit d'une réaction successive (réaction d'alkylation) qui s'effectue suivant le même mécanisme réactionnel d'hydroxyalkylation (SE<sub>2</sub>), où le précurseur électrophile est cette fois l'alcool furanique. A partir de ce dernier, l'espèce électrophile se forme par protonation, et réagit ensuite avec un deuxième noyau furanique (alkylation) pour former un dimère.

### III. 2. 1) Hydroxyalkylation des composés aromatiques

L'hydroxyalkylation des composés aromatiques (le plus souvent les noyaux benzéniques) est très utilisée en industrie. Cette réaction permet d'accéder à une panoplie d'intermédiaires chimiques à partir des BTX (Benzène-Toluène-Xylène), composés dérivés

du pétrole.

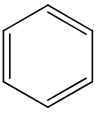
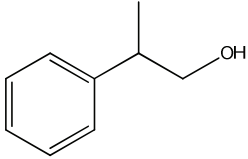
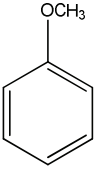
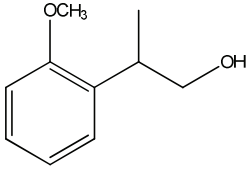
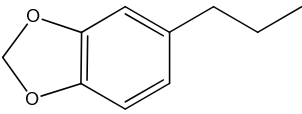
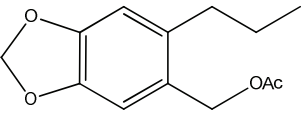
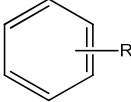
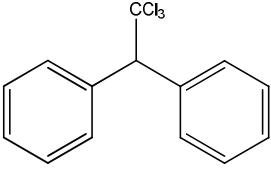
### III.2.1.1) Par catalyse homogène

Vers la fin des années 1970, Inoue et *coll.* [99] ont étudié la réaction d'hydroxyalkylation des dérivés benzéniques par des époxydes en présence d'un acide de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ). Ils ont montré qu'en présence d'un solvant approprié et du chlorure d'aluminium, ils pouvaient isoler une quantité non-négligeable du  $\beta$ -hydroxyaryle. Ils ont également montré que le produit majoritaire de la réaction est le dimère 1,1-bisarylalcane.

Les dérivés phénoliques ont aussi fait l'objet de nombreuses transformations par réactions d'hydroxyalkylation. Leur hydroxyméthylation en milieu acide conduit généralement à la formation d'un mélange comprenant une grande quantité du bis(4-hydroxyphényl)méthane (bisphénol F) et des deux isomères substitués en *ortho* et en *meta*.

Le Tableau 9 regroupe quelques résultats d'hydroxyalkylation de composés aromatiques décrits dans la littérature.

**Tableau 9 :** Exemples d'hydroxyalkylation de composés aromatiques en catalyse homogène acide.

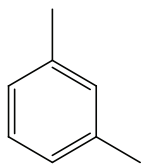
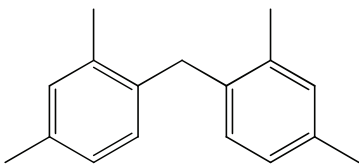
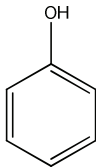
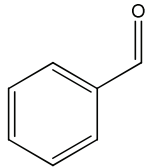
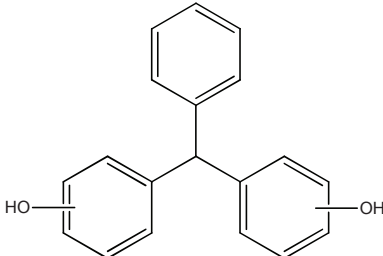
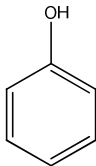
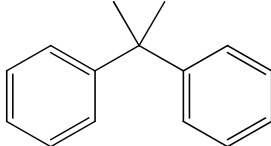
| Substrat                                                                            | Electrophile                                                                        | Acide                   | Produit                                                                              | Rendement                 | Réf.  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------|
|  |  | $\text{AlCl}_3$         |  | 64%                       | [99]  |
|  |  | $\text{AlCl}_3$         |  | <10%                      | [99]  |
|  | $\text{HCHO/AcOH}$                                                                  | $\text{H}_2\text{SO}_4$ |  | 20%                       | [100] |
|  | $\text{Cl}_3\text{CCHO}$                                                            | $\text{H}_2\text{SO}_4$ |  | 85%<br>( $\text{R=OMe}$ ) | [101] |

### III.2.1.2) Par catalyse hétérogène

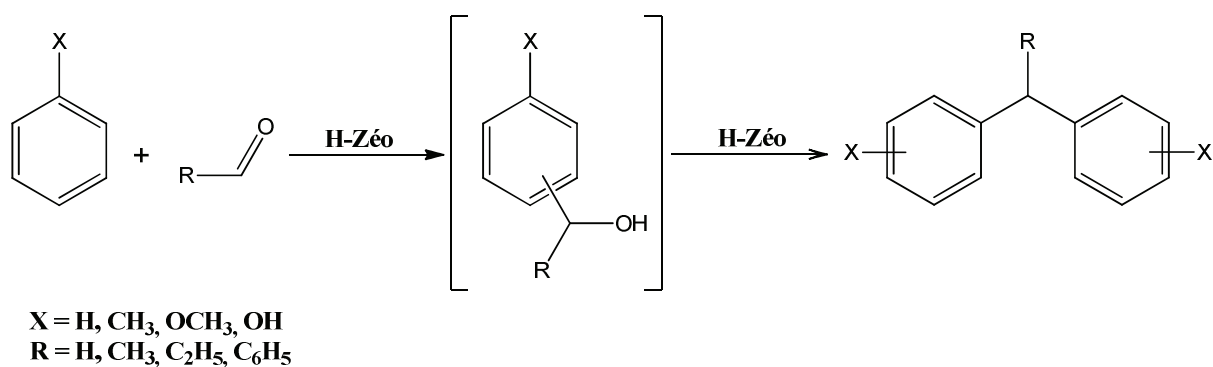
Vers le milieu des années 1960, Venuto et *coll.* [102] ont été parmi les premiers à étudier les réactions d'alkylation des dérivés aromatiques en présence d'un solide acide. Par la suite, ils furent également les premiers à effectuer des travaux concernant l'hydroxyalkylation

de composés aromatiques par des dérivés carbonylés en présence de diverses zéolithes acides. Ils ont observé que l'utilisation du formaldéhyde, d'acétaldéhyde ou du benzaldéhyde conduisait invariablement à la formation des divers isomères de bisarylalcane, accompagnée d'une rapide désactivation du catalyseur, surtout à haute température [103]. Les principaux résultats publiés par Venuto et *Coll.* sont regroupés dans le Tableau 10.

**Tableau 10 :** Hydroxyalkylation des dérivés aromatiques par des composés carbonylés en présence de HY (à 180°C, HY : 15%pds).

| Substrat                                                                            | Electrophile                                                                        | Produit                                                                             | Conversion (Durée) | Sélectivité |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------|
|    | HCHO                                                                                |    | 70% (2 h)          | 99%         |
|   |   |   | 7% (2,5 h)         | 99%         |
|  |  |  | 9% (5,7 h)         | 65%         |

Vers la fin des années 1980, Corma et *coll.* ont beaucoup étudié la réaction d'hydroxyalkylation des dérivés aromatiques par des composés carbonylés tels que le formaldéhyde [104], l'acétaldéhyde [105], le propanal [105], le benzaldéhyde [106] ou l'acétophénone [107]. Dans la majorité des cas étudiés, les conditions expérimentales, la présence d'un large excès de l'électrophile (250:1) et une quantité non catalytique de la zéolithe (500%pds) favorisent la formation des dimères (Schéma 23).





### Schéma 23 : Hydroxyalkylation des composés benzéniques.

Il s'agit d'une réaction successive (réaction d'alkylation) qui s'effectue suivant le même mécanisme réactionnel d'hydroxyalkylation (SE2), où le précurseur électrophile est cette fois l'alcool aromatique formé. A partir de ce dernier, l'espèce électrophile se forme par protonation, et réagit ensuite avec un deuxième noyau aromatique pour former le dimère (Bisarylalcanes). En effet, l'utilisation d'aldéhyde porteur d'hydrogène en  $\alpha$  du carbonyle ( $R=C_nH_{2n+1}$ , Ph,...) a soulevé différents problèmes qui peuvent être résumés ainsi :

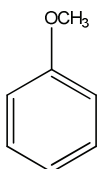
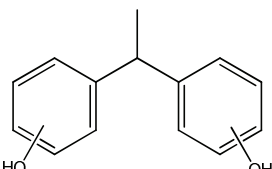
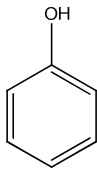
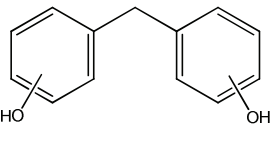
- La sélectivité de la réaction est nulle en arylcarbinols, seuls les bisarylalcanes sont obtenus ;
- Les catalyseurs acides utilisés (zéolithes) sont rapidement désactivés à cause des réactions parallèles d'aldolisation/crotonisation des substrats utilisés (aldéhydes porteurs en  $\alpha$  du carbonyle)

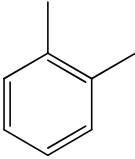
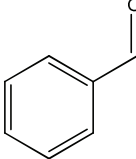
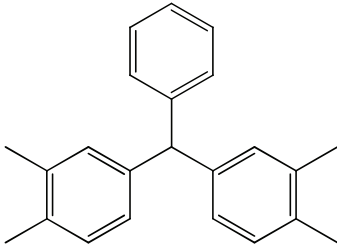
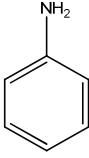
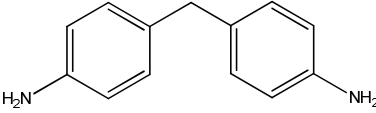
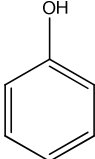
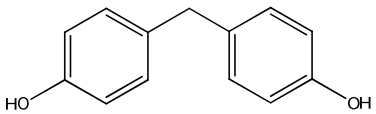
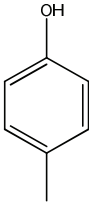
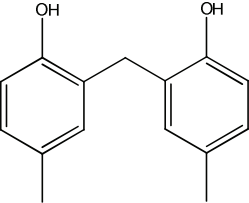
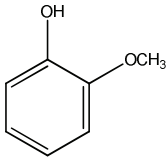
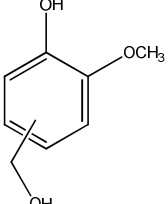
De même, Burgers et van Bekkum [108] ont étudié l'hydroxyalkylation du phénol, de l'anisole et du toluène par le formaldéhyde et l'acétaldéhyde à haute température (180°C) et en présence de silicoaluminophosphates (SAPO) et d'aluminophosphates (ALPO). Sans plus de succès que Corma et coll., ils ont en outre montré qu'en travaillant avec une quantité catalytique de zéolithes (7,5%pds par rapport au réactif limitant) le catalyseur se désactivait rapidement.

Beltrame et coll. [109] ont étudié la réaction de l'*o*-xylène par le paraldéhyde en réacteur semi-fermé en présence d'une zéolithe HY à 140°C. En injectant lentement le paraldéhyde sur une suspension de l'*o*-xylène et de la HY le dimère se formait avec une sélectivité instantanée proche de 100%.

Quelques autres résultats de ces auteurs sur divers substrats sont présentés dans le Tableau 11.

**Tableau 11** : Hydroxyalkylation de dérivés aromatiques par des composés carbonylés en présence de catalyseurs solides acides.

| Substrat                                                                            | Electrophile        | Catalyseur (%pds) | T. (°C) | Produit                                                                              | Rdt. (%) | Réf.  |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-------------------|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|
|  | CH <sub>3</sub> CHO | H-FAU (500)       | 154     |  | 31       | [105] |
|  | Trioxane            | ALPO-5 (7,5)      | 144     |  | 23       | [108] |

|                                                                                     |                                                                                   |                                                  |     |                                                                                      |                   |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|
|    |  | H-FAU <sup>a</sup>                               | 140 |    | ~100 <sup>b</sup> | [109] |
|    | HCHO                                                                              | H-FAU                                            | 120 |    | 35                | [110] |
|    | CH <sub>3</sub> CHO                                                               | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 200 |    | 30                | [111] |
|   | HCHO                                                                              | Sn-HMFI                                          | 90  |   | 45                | [112] |
|  | HCHO                                                                              | H-MOR (22)                                       | 69  |  | 41                | [113] |

<sup>a</sup> Injection en continu de l'électrophile dans le mélange réactionnel

<sup>b</sup> Sélectivité instantanée

Barthel et *coll.* [114] ont réalisé une hydroxyalkylation de l'anisole par le chloral (CCl<sub>3</sub>CHO) en présence de zéolithes acides. Ils ont démontré que la sélectivité en carbinols (*o*-carbinol et *p*-carbinol) diminue avec la température et que le catalyseur est désactivé quand la conversion en anisole dépasse 40-45%. Ils ont aussi démontré que lorsque le composé carbonylé utilisé est substitué par un groupement attracteur d'électrons (comme le groupement trichlorométhyl -CCl<sub>3</sub>), les réactions successives de dimérisation du monomère formé sont réduites.

**Tableau 12 :** Influence de la température sur l'hydroxyalkylation de l'anisole par le chloral en présence de H-FAU [114].

|                                                          | Température de la réaction (°C) |    |    |    |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------|----|----|----|
|                                                          | 0                               | 25 | 50 | 75 |
| Sélectivité en Carbinols ( <i>p+o</i> ) (%) <sup>*</sup> | 89                              | 78 | 57 | 49 |
| Conversion de l'anisole après 8h (%)                     | 18                              | 35 | 46 | 46 |

<sup>\*</sup> A 25% de conversion

Moreau et *coll.* [115] ont breveté un procédé d'hydroxyalkylation des éthers

aromatiques en revendiquant l'hydroxyméthylation du gaïacol en alcool vanillique, précurseur de la vanilline. La réaction est effectuée en présence de zéolithes acides de type mordenite (Si/Al=18) à 65°C et avec un ratio molaire formaldéhyde/gaïacol de 18. Après 2 h de réaction, 24% d'alcools vanilliques (*o*-vanillol et *p*-vanillol) sont obtenus avec une conversion de gaïacol de 32%.

La plupart des travaux publiés sur la réaction d'hydroxyalkylation des composés aromatiques en milieu acide relatent de gros problèmes de réactions compétitives de dimérisation entraînant la perte de sélectivité en monomère ciblé et la désactivation du catalyseur (solides acides). Ce problème est connu, vu que les réactions en catalyse acide sont par essence des réactions où les réactions de polymérisation cationique conduisant à des oligomères et des dépôts de coke sont observées.

Parmi les paramètres qui influencent la sélectivité de l'hydroxyalkylation (en monomère) on distingue :

- *Le temps de contact, un temps de contact court permet de limiter les réactions successives de dimérisation ;*
- *La température de la réaction, des températures élevées favorisent les réactions de dégradation sur l'hydroxyalkylation ;*
- *les ratios substrats/agent hydroxyalkylant/H<sup>+</sup>, qui influencent significativement la sélectivité en produit d'hydroxyméthylation.*

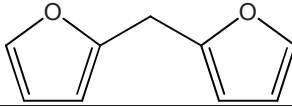
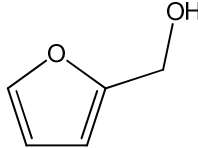
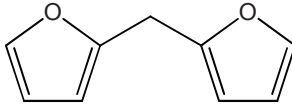
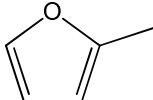
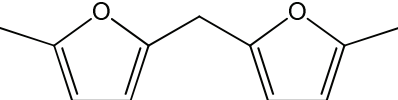
### III. 2. 2) Hydroxyalkylation des dérivés furaniques

L'hydroxyalkylation de composés hétéroaromatiques, et notamment les dérivés furaniques a été étudiée par de nombreuses équipes en présence d'acides homogènes (organiques ou minéraux) mais aussi en présence de solides acides (zéolithes ou résines acides).

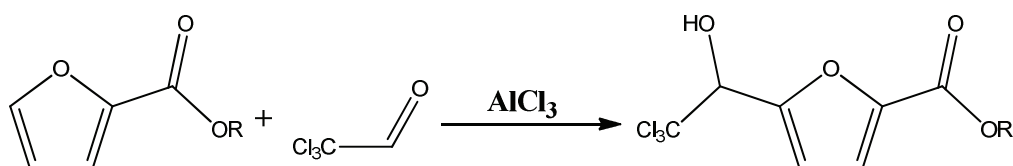
#### III.2.2.1) Par catalyse homogène

Les acides homogènes forts ont fait l'objet d'études. Par exemple, Iovel et coll. [116] ont décrit la réaction d'hydroxyalkylation du furane et du méthylfurane en présence d'acides inorganiques (HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et HCl). En utilisant le formaldéhyde comme agent d'hydroxyalkylation, la sélectivité en alcool furfurylique ne dépassait pas 15% en partant du furane. La faible sélectivité est due selon les auteurs à la formation des dimères (Tableau 13).

**Tableau 13 :** Hydroxyalkylation du furane et du méthylfurane par le formaldéhyde aqueux en présence d'acides inorganiques forts [116].

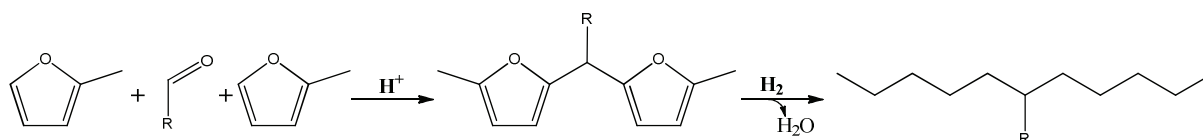
| Substrat                                                                          | Catalyseur                     | Produit                                                                            | Sélectivité (%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|  | HF                             |  | 14              |
|                                                                                   | HCl                            |   | 15              |
|                                                                                   |                                |  | 2               |
|  | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |  | 40              |
|                                                                                   | HCl                            |                                                                                    | 34              |

Zongbao et *coll.* [117] ont testé l'hydroxyalkylation des  $\alpha$ -furoates (R=Me, Et, Pr, Bu) par le chloral anhydre (CCl<sub>3</sub>CHO) en présence d'un acide de Lewis (AlCl<sub>3</sub>) à 70°C et avec un ratio  $\alpha$ -furoate:CCl<sub>3</sub>CHO:AlCl<sub>3</sub>=2:1:1. Après 6 h de réaction les sélectivités obtenues varient entre 53 et 75% en fonction de l'alkyle R.



**Schéma 24 :** Réaction d'hydroxyalkylation des  $\alpha$ -furoates en présence d'un acide de Lewis.

Récemment de nombreux travaux ont été publiés sur la production de biodiesel par hydroxyalkylation du méthylfurane et du furfural en présence d'acides homogène (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acide *p*-toluène sulfonique). Par exemple Corma et *coll.* [118] ont montré, comme précédemment avec les dérivés benzéniques, qu'ils ne formaient que les produits résultant d'une dimérisation. Ainsi, ils ont exploité les résultats qu'ils ont obtenus pour développer un nouveau procédé de fabrication de biodiesel par couplage de réactions d'hydroxyalkylation/alkylation pour former des dimères et des trimères à base de furane. Les oligomères obtenus sont ensuite hydrodésoxygénés en alcanes (C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>) [119,120,121].



**Schéma 25 :** Réactions d'hydroxyalkylation/alkylation/hydrodésoxygénation du méthylfurane.

### III.2.2.2) Par catalyse hétérogène

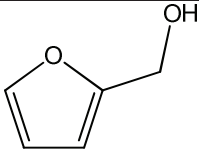
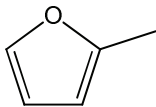
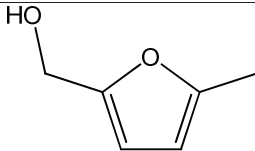
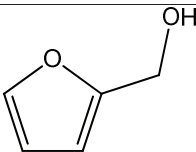
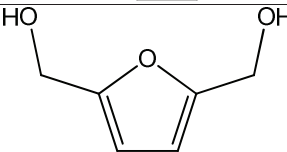
#### III.2.2.2.a) En présence de résines acides

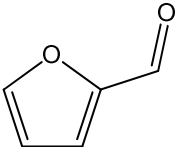
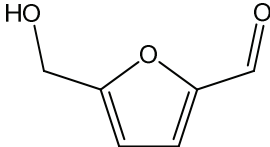
L'hydroxyméthylation des dérivés furaniques a été explorée par Iovel et coll. [116,122] en présence de catalyseurs solides tels que les résines acides (sulfoniques et carboxyliques). L'hydroxyméthylation du furane en alcool furfurylique (AF) en présence de formaldéhyde aqueux a été réalisée à température ambiante, en comparant deux types de résines sulfonées (Amberlyst 15 et Dowex 50) qui présentent la même capacité d'échange cationique. La résine avec une matrice macroporeuse est plus active que celle avec une matrice microporeuse. Ainsi, en utilisant l'Amberlyst 15 (1%mol.) le rendement en alcool furfurylique dépasse 80% après 5 h de réaction, alors qu'aucun produit n'a été détecté en utilisant la Dowex 50.

Les mêmes résines sulfonées ont été testées dans la réaction d'hydroxyméthylation du 2-méthylfurane. Cette fois, la réaction ne s'arrête pas au produit désiré, mais elle conduit à la formation du produit de dimérisation (bis(2-furyl)méthane) suite à l'instabilité du produit d'hydroxyméthylation (5-hydroxyméthyl-2-méthylfurane) dans les conditions testées. Par ailleurs, l'utilisation d'une résine carboxylique macroporeuse (Amberlite IRC-50, pKa=6,1) a permis de produire sélectivement le 5-hydroxyméthyl-2-méthylfurane avec un rendement de 90% après 68 h de réaction.

Les tentatives d'hydroxyméthylation du furfural n'ont donné que des traces des produits attendus après de longues durées de réaction ; là encore la polymérisation des dérivés furaniques a été observée. En revanche, en partant de l'alcool furfurylique, un rendement de 25% en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane est obtenu mais en présence d'une quantité non-catalytique de l'Amberlite IRC-50 comme résumé dans le Tableau 14.

**Tableau 14 :** Hydroxyméthylation des dérivés furaniques en présence de résines acides [116,122].

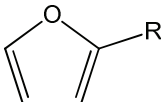
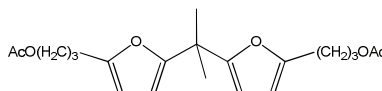
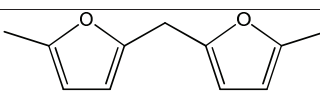
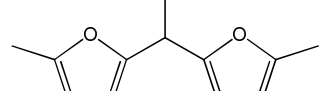
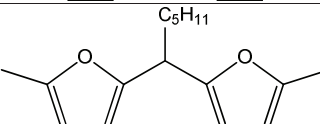
| Substrat                                                                            | Catalyseur          | Ratio molaire<br>S:CH <sub>2</sub> O:H <sup>+</sup> | Durée<br>(h) | Produit                                                                              | Rendement<br>(%) |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
|  | Amberlyst 15        | 1:2,5:0,05                                          | 5            |  | 95               |
|  | Amberlite<br>IRC-50 | 1:3:0,5                                             | 68           |  | 90               |
|  | Amberlite<br>IRC-50 | 1:0,4:4                                             | -            |  | 25               |

|                                                                                   |                     |   |    |                                                                                    |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---|----|------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|  | Amberlite<br>IRC-50 | - | 90 |  | traces |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---|----|------------------------------------------------------------------------------------|--------|

### III.2.2.2.b) En présence de solides acides (zéolithes)

Après avoir étudié l'hydroxyalkylation de composé benzéniques en présence de zéolithes acides [104,106,105], Corma et coll. [118] ont exploré l'hydroxyalkylation des dérivés furaniques. Comme pour les acides homogènes, ils ont montré que la réaction ne s'arrête pas au monomère désiré, mais continue pour former des dimères et des trimères (Tableau 15).

**Tableau 15 :** Hydroxyalkylation de dérivés furanique en présence d'un agent hydroxyalkylant en présence de zéolithes acides [118].

|  | Electrophile                          | Zéolithe | T (°C) | produit                                                                              | Conv. (%) | Rdt. (%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------|--------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|
| <b>R=(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAc</b>                                          | <b>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b> | H-BEA    | 70     |   | 95        | 79       |
|                                                                                   |                                       | H-FAU    | 70     |                                                                                      | 98        | 82       |
|                                                                                   |                                       | H-MOR    | 70     |                                                                                      | 84        | 60       |
| <b>R=CH<sub>3</sub></b>                                                           | trioxane                              | H-FAU    | 60     |  | -         | 31       |
| <b>R=CH<sub>3</sub></b>                                                           | CH <sub>3</sub> CHO                   | H-FAU    | 24     |  | -         | 81       |
| <b>R=CH<sub>3</sub></b>                                                           | n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> CHO  | H-FAU    | 24     |  | 68        | 64       |

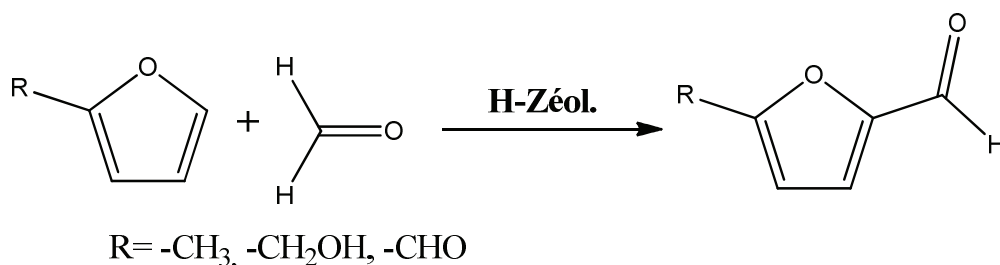
Li et coll. [123] ont comparé l'activité d'une série de catalyseurs acides (résines, zéolithes, acides minéraux) dans la réaction d'hydroxyalkylation/alkylation du furfural et du méthylfuran. L'objectif de leur étude était de produire des biodiesels par hydrogénation/hydrodésoxygénation des trimères obtenus par hydroxyalkylation. En travaillant à une température de 50°C, le produit majoritairement obtenu est le trimère tris(méthylfuryl)éthane avec un rendement qui dépasse 70% (après 2 h de réaction) en présence de 0,15 g de Nafion-212.

Les travaux décrits jusqu'à présent, où la plupart visaient la mono-hydroxyalkylation des composés aromatiques, relatent la difficulté de s'arrêter aux monomères suite aux réactions successives de dimérisation et/ou polymérisation. Pour pallier cette difficulté, Olivier et coll. [124,125] ont revendiqué un procédé et une installation de fabrication sélective du 2,5-bis(hydroxyméthyl)furan (BHMF) à partir de l'alcool furfurylique, et du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) à partir du furfural par hydroxyméthylation par une solution aqueuse de formaldéhyde en présence de zéolithes microporeuses sous forme protonique

choisies pour favoriser la formation des monomères (BHMF et HMF) et empêcher la formation des dimères, polymères et produits cycliques de condensation.

L'installation revendiquée est une colonne pulsée de réaction/extraction où le substrat (furfural ou alcool furfurylique) circule à contre-courant d'une suspension de catalyseur solide acide (zéolithe) dans une solution aqueuse de formaldéhyde. Elle est équipée d'un séparateur (distillation ou/et évaporation) permettant de récupérer le produit (BHMF ou HMF) de la phase liquide sortant du réacteur. L'installation revendiquée permet aussi le recyclage du formaldéhyde ainsi que du catalyseur solide. Malheureusement, les inventeurs n'ont pas donné d'exemples d'utilisations de l'installation revendiquée.

Lecomte et coll. [126,127,128] ont quant à eux étudié la réaction d'hydroxyméthylation sélective des dérivés furaniques et notamment de l'alcool furfurylique et du furfural (Schéma 26).



**Schéma 26 :** Réaction de l'hydroxyméthylation des dérivés furaniques par le formaldéhyde.

Leurs travaux sont basés sur la comparaison de l'activité de la zéolithe H-Mordenite avec différents ratios atomiques Si/Al. Les réactions d'hydroxyméthylation ont été testées dans un réacteur en verre fonctionnant en mode batch avec un volume réactionnel de 6 à 10 mL et à des températures comprises entre 40 et 90°C. Ils ont étudié l'influence de différents paramètres opératoires sur l'activité catalytique des Mordenites testées.

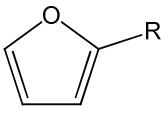
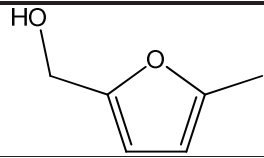
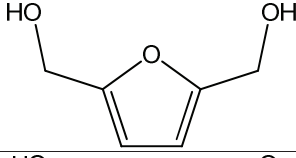
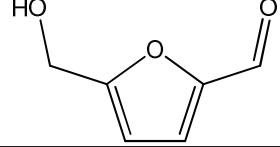
### *i. Effet du groupement R*

La perte de sélectivité dans la réaction d'hydroxyméthylation des dérivés furaniques est souvent due au caractère électronique des substituants. Dans le cas du furfural le substituant R est une fonction aldéhyde (2-CHO) attracteur d'électrons. Cet effet électronique est responsable de la désactivation de la position 5 sur le cycle furanique conduisant ainsi à des réactions parasites mettant en jeu la fonction carbonyle (résinification). Cette conclusion s'appuie en particulier sur des mesures d'énergies d'activation de l'hydroxyméthylation et de la dégradation du furfural en présence d'H-Mordenites. Les énergies d'activation calculées sont de l'ordre de 180 KJ mol<sup>-1</sup> pour la formation de l'HMF et 135 KJ mol<sup>-1</sup> pour la formation des sous-produits. En outre, il est reporté que les réactions secondaires sont souvent favorisées par rapport à l'hydroxyméthylation dans la gamme de température (>100 °C) où le furfural est dégradé [127].

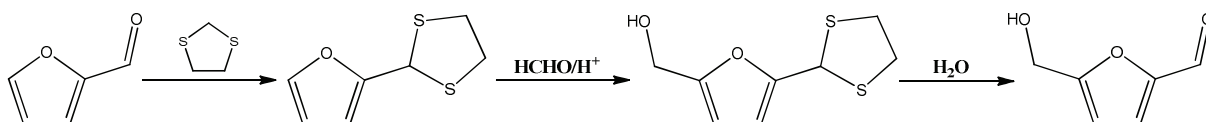
Le Tableau 16 regroupe les performances obtenues lors de l'hydroxyméthylation du 2-méthylfurane, de l'alcool furfurylique et du furfural par le formaldéhyde en présence d'une

Mordenite avec un ratio atomique Si/Al de 100.

**Tableau 16 :** Hydroxyméthylation de dérivés furaniques par le formaldéhyde en présence de H-Mordenite (Si/Al=100) [126,127,128].

|  | Catalyseur (%pds) | T. (°C) | Durée (min) | Produit                                                                            | Conv. (%) | Sélec. (%) |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| R=CH <sub>3</sub>                                                                 | H-MOR (~10)       | 40      | -           |  | 87        | 63         |
| R=CH <sub>2</sub> OH                                                              | H-MOR (~400)      | 65      | 5           |  | 75        | 90         |
| R=CHO                                                                             | H-MOR (~1000)     | 90      | 60          |  | 40        | 26         |

Pour pallier l'effet électronique désactivant du groupement aldéhyde dans le cas du furfural, les mêmes auteurs ont proposé une solution permettant de contourner le caractère attracteur d'électron par une protection de la fonction aldéhyde via la formation d'un thioacétal comme représenté dans le Schéma 27 [127].



**Schéma 27 :** Réaction d'hydroxyméthylation du 1,3-dithiolane après protection de la fonction carbonyle du furfural [127].

Une autre solution a été proposée pour favoriser la formation du HMF dans le cas de l'hydroxyméthylation du furfural. Elle consiste à utiliser un solvant capable d'extraire rapidement le HMF une fois formé empêchant ainsi sa dégradation dans le milieu réactionnel (milieu aqueux acide). Deux solvants organiques ont été testés : le toluène et la méthylisobutylcétone (MIBK). Une légère augmentation de la sélectivité en HMF, jusqu'à 50%, a été observée en utilisant le toluène, mais avec une faible conversion du furfural.

ii. Effet de l'ordre d'introduction des réactifs :

L'influence de l'ordre d'introduction des réactifs a été observée dans le cas de l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique. Lecomte et coll. [126] ont démontré que la réaction de résinification de l'alcool furfurylique est favorisée si ce dernier est introduit en premier avec le catalyseur. Le Tableau 17 regroupe les résultats obtenus en variant l'ordre d'introduction des réactifs.

**Tableau 17 :** Effet de l'ordre d'introduction des réactifs sur la réaction d'hydroxyméthylation



de l'alcool furfurylique par le formaldéhyde en présence de H-MOR (Si/Al=49) à 65°C [126].

| Ordre d'introduction                   | Durée (h) | Conv. de l'AF (%) | Sélec. en BHMF (%) |
|----------------------------------------|-----------|-------------------|--------------------|
| Formaldéhyde en 1 <sup>er</sup>        | 2         | 28                | 88                 |
| Alcool furfurylique en 1 <sup>er</sup> | 2         | 47                | 10                 |
| Simultanément                          | 2         | 28                | 44                 |

La perte de sélectivité observée lorsque l'alcool furfurylique est introduit en premier est expliquée par une désactivation du catalyseur par adsorption de l'alcool furfurylique ou des résines correspondantes sur sa surface. En conséquence, l'introduction de l'électrophile en premier est recommandée. En revanche, dans le cas du furfural, une légère baisse de conversion est observée en changeant l'ordre d'introduction du furfural [127].

### iii. Effet du rapport Si/Al de la zéolithe :

Un autre résultat important dans les travaux de Lecomte et *coll.* est l'influence de la désalumination (ratio Si/Al) de la Mordenite sur l'hydroxyméthylation des composés furaniques. Ils ont démontré que la désalumination par extraction d'atomes d'aluminium de la charpente métallique, qui s'accompagne de l'augmentation du caractère hydrophobe, d'une diminution du nombre de sites acides influence significativement l'hydroxyméthylation. Le Tableau 18 regroupe les résultats d'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par le formaldéhyde après 5 min de réaction à 65 °C en présence d'H-Mordenites avec différents ratios Si/Al [126,128].

**Tableau 18 :** Effet de la désalumination de la Mordenite en hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique [126,128].

| Ratio Si/Al | Nbr. de sites acides (10 <sup>-20</sup> g <sup>-1</sup> ) | Paramètre d'hydrophobicité * | Conv. AF (%) | Sélec. en BHMF (%) |
|-------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------|--------------|--------------------|
| 11          | 8,45                                                      | 0,49                         | 4            | 40                 |
| 49          | 1,99                                                      | 0,78                         | 20           | 90                 |
| 100         | 0,98                                                      | 0,87                         | 65           | 85                 |

\* ATG

En revanche, dans le cas de l'hydroxyméthylation du furfural, le ratio Si/Al n'a pas d'influence directe sur la sélectivité en HMF. Une légère augmentation de la conversion en furfural a été observée [127].

En parallèle, Lecomte et *coll.* [129] ont proposé un modèle cinétique d'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique en phase aqueuse en présence d'une zéolithe acide hydrophobe H-MOR (100). Ils ont supposé que la réaction d'hydroxyméthylation a lieu entre le formaldéhyde (la forme hydratée) adsorbé sur des sites acides de Bronsted et le substrat adsorbé sur des sites hydrophobes de la zéolithe. Cependant, ils ont montré que

l'alcool furfurylique peut s'adsorber aussi sur les sites acides avec le formaldéhyde, conduisant à l'empoisonnement du catalyseur. Ce comportement (adsorption compétitive des deux réactifs) est observé à fortes concentrations d'alcool furfurylique ( $> 0,12$  M).

### Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit les résultats reportés dans la littérature sur la réaction d'hydroxyméthylation des composés aromatiques (benzéniques) par un dérivé carbonylé en présence d'un catalyseur acide. Plusieurs points importants ont été mis en évidence.

En effet, l'ensemble des travaux décrit montrent que les principaux produits formés au cours des réactions sont les dimères. D'un point de vue formel, la grande sélectivité envers les dimères s'explique par le fait que le monomère formé semble être un précurseur d'électrophile plus réactif que l'agent hydroxyalkylant de départ (dérivé carbonylé), engendrant ainsi une deuxième substitution électrophile plus aisée, amenant la formation des dimères.

Un autre résultat majeur de cette étude bibliographique est celui faisant ressortir la systématique désactivation des catalyseurs solides utilisés particulièrement dans le cas où l'agent hydroxyalkylant est utilisé en excès. Cette désactivation est observée en présence des catalyseurs microporeux (zéolithes) dont les dérivés carbonylés s'auto-condensent dans les pores bloquant ainsi les sites actifs.

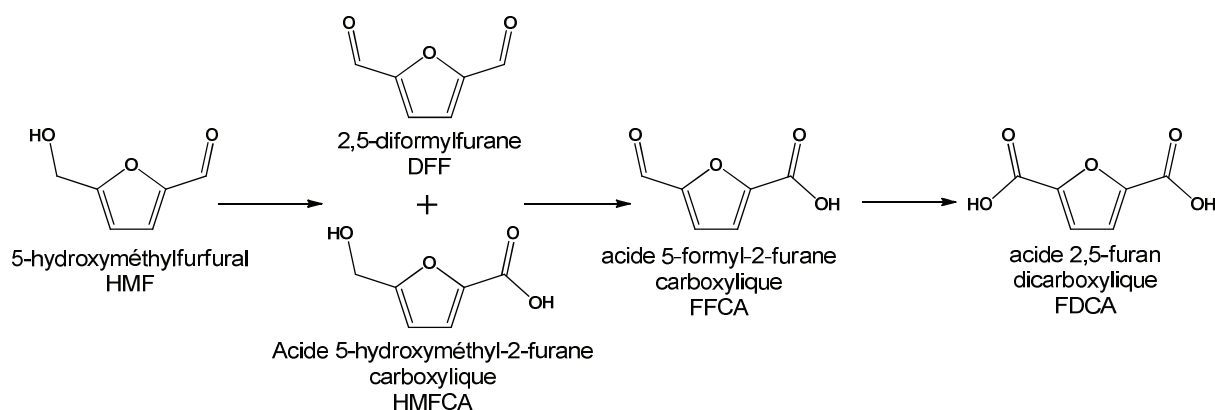
Les mêmes problèmes ont été rencontrés dans les cas des dérivés furaniques. Les travaux décrits jusqu'à présent sur l'hydroxyméthylation du furfural révèlent la difficulté de produire sélectivement le monomère (HMF) suite aux réactions successives de dimérisation et/ou de polymérisation mais aussi de la désactivation de la position 5 du cycle furanique par l'effet électro-attracteur exercé par la fonction carbonyle. De plus, les solides acides utilisés (résine acides ou zéolithes) souffrent aussi d'une rapide désactivation. En revanche, l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par le formaldéhyde semble être plus sélective du fait du caractère activant de la fonction alcool par rapport à l'aldéhyde. En effet, il a été démontré que l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique s'effectue à températures douces ( $< 65$  °C), sensible à l'ordre d'injection des réactifs et au caractère hydrophobe (Si/Al) des zéolithes utilisées contrairement au furfural.



## IV Partie 4 : Oxydation catalytique du HMF en acide 2,5-furane dicarboxylique

### Introduction

L'oxydation est l'une des réactions clés en synthèse organique. Elle joue un rôle crucial dans la production de synthons d'intérêt à partir de la biomasse. Au fil du temps, d'énormes progrès ont été réalisés dans le développement de systèmes catalytiques efficaces d'oxydation, la plupart étant des systèmes catalytiques hétérogènes utilisant l'air comme source d'oxygène moléculaire au lieu des oxydants stœchiométriques ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), connus pour leurs toxicité et la quantité de déchet liée à leur utilisation. Dans cette partie nous décrivons l'état de l'art des méthodes de préparation du FDCA par oxydation sélective du HMF en passant par plusieurs intermédiaires comme présenté dans le Schéma 28.



**Schéma 28** : Schéma réactionnel de l'oxydation du HMF.

### IV. 1 Par catalyse homogène

#### IV. 1. 1) En présence d'un agent oxydant

L'oxydation du HMF en FDCA en présence d'un oxydant stœchiométrique ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Toshinari et *coll.* [130]. A température ambiante, un rendement isolé de 69%mol de FDCA a été obtenu en milieu aqueux alcalin ( $\text{NaOH}$ ) avec des ratios molaires  $\text{NaOH}:\text{HMF}:\text{KMnO}_4 = 1:1:2,3$ . Ce type de catalyseur a été abandonné à cause de sa toxicité et de la quantité de co-produits engendrés.

Récemment, Hansen et *coll.* [131] ont étudié la réaction d'oxydation du HMF en FDCA à température ambiante en présence de systèmes catalytiques comprenant un sel de cuivre ( $\text{CuCl}$ ) et un oxydant fort ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , hydroperoxyde de tert-butyle) en milieu acétonitrile. Par exemple, l'oxydation de 0,5 M du HMF en présence de  $\text{CuCl}$  ( $\text{HMF}/\text{Cu}=16$ ) et du t-BuOOH (3,6 éq.) est réalisée dans un volume de 2 mL d'acétonitrile. Après 48 h de réaction,

le HMF est totalement converti avec un rendement en FDCA de 45%. Les auteurs relatent un défaut de bilan important qui peut atteindre 50 à 70%.

### IV. 1. 2) En présence de sels de métaux solubles

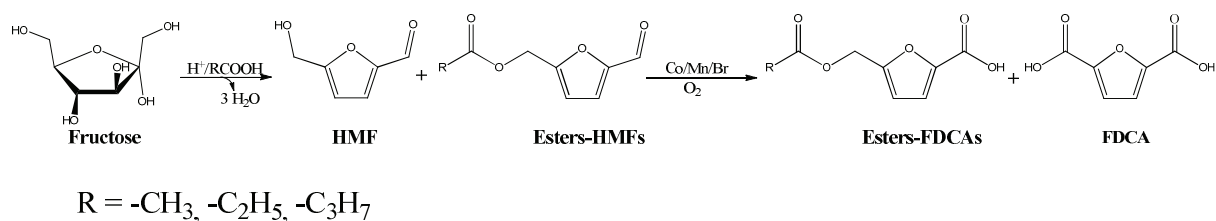
L'oxydation du HMF en FDCA a aussi été explorée en présence de catalyseurs solubles comprenant des acétates de métaux de transition et une source de bromure,  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{HBr}/\text{Mn}(\text{OAc})_3$  [132], connus sous le nom de catalyseur Amoco Mid-Century [133]. Ce type de catalyseur a été développé par la société Mid Century Corporation pour la production de l'acide téréphtalique en milieu acide acétique par oxydation du *p*-xylène sous 30 bar d'air et à 200°C [134]. Ce système catalytique a été adapté pour l'oxydation du HMF et son utilisation a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevet.

Par exemple, Partenheimer et *coll.* [132,135], revendiquent un procédé de fabrication de polymères à base de FDCA et/ou de diformylfuran (DFF) préparés par oxydation du HMF en milieu acide acétique en présence de complexes métalliques solubles de  $\text{Co}(7 \text{ mmol})/\text{Mn}(7 \text{ mmol})$  et d'une source de bromure ( $\text{HBr}$ , 14 mmol). A 125 °C et sous 70 bar d'air, le HMF (2 mmol) est converti en FDCA avec un rendement de 45% après 2 h de réaction.

Kie et *coll.* [136] ont revendiqué une méthode de préparation du FDCA en présence d'acétate de cobalt ( $\text{Co}$  : 2mM), d'acétate de manganèse ( $\text{Mn}$  : 6,6 mM) et de bromure de sodium ( $\text{Br}$  : 1,7 mM) en milieu acide acétique et en présence d'un tamis moléculaire qui permet d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction. Les auteurs revendiquent un rendement de 70% en FDCA après une heure de réaction à 150 °C, sous 30 bar d'air.

Saha et *coll.* [137] ont montré que l'acide trifluoroacétique ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) améliore l'activité des catalyseurs  $\text{Co}(\text{OAc})_2/\text{Zn}(\text{OAc})_2/\text{Br}^-$  par la formation de  $\text{Zn}(\text{OOCF}_3)_3$  qui semble être un agent d'oxydation plus fort que  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ .

Dans les brevets [138,139] de la société Archer Daniels Midland, le fructose est déshydraté en présence de résine acide (Amberlyst 15, Amberlyst 35) dans des solvants acides organiques anhydres (acide acétique, acide propionique, acide butyrique) à 110-150°C. Les produits formés sont le HMF et ses esters (AcHMF, PrHMF, BuHMF). Ils sont ensuite oxydés en milieu acide acétique en présence de métaux solubles  $\text{Co}/\text{Mn}/\text{Br}$  à 100°C et sous 30 à 70 bar de dioxygène (Schéma 29).

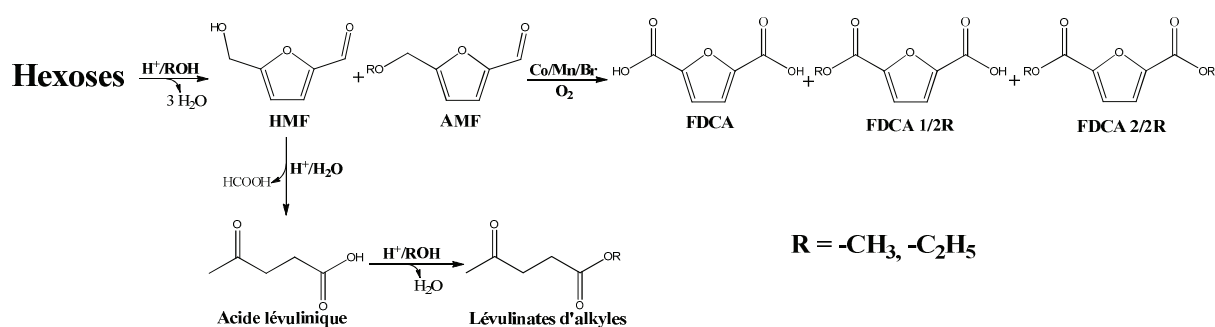


**Schéma 29** : Préparation du FDCA et des esters-FDCAs à partir du fructose [138].

Dans un exemple, le 5-(acétoxyméthyl)furfural (~0,6 M) est oxydé en milieu acide acétique en présence du catalyseur  $\text{Co}/\text{Mn}/\text{Br}$ , à 100°C et sous 34,5 bar d'oxygène. Après 2 h

de réaction, l'analyse du solide récupéré par filtration donne un rendement molaire d'environ 54% en FDCA et ester du FDCA correspondant (acide 2-(acétoxyméthyl)furan carboxylique) [139]. Ces résultats ont été contestés dans les brevets de la société Furanix Technologies (filiale du groupe Avantium international) [140,141]. Les conditions opératoires de la réaction (particulièrement la température) ne seraient pas assez sévères pour oxyder l'AcHMF en FDCA et une température supérieure à 140 °C est nécessaire pour arriver à des rendements en FDCA d'environ 50%. Les inventeurs revendiquent avoir converti un mélange du AcHMF/HMF sous 20 bar d'air et à 180 °C en FDCA avec un rendement de 78% après 1 h de réaction en présence de catalyseur Co/Mn/Br [141].

La société Furanix Technologies [142] a développé un procédé minimisant la formation d'acide lévulinique et d'acide formique (sous-produits de la réhydratation du HMF) lors de la déshydratation du glucose, fructose, ou sucrose en milieu alcoolique (méthanol ou éthanol) en isolant le HMF sous la forme d'éthers plus stable (AMFs). Les mélanges obtenus sont ensuite oxydés en milieu acide acétique en présence de catalyseurs métalliques solubles (Co/Mn/Br) pour donner le FDCA et ses dérivés esters (Schéma 30).



**Schéma 30** : Méthode de préparation du FDCA et ses dérivés à partir des hexoses [140,141,142].

Par exemple, la déshydratation du fructose dans l'éthanol (90%) en présence d'un catalyseur acide (H-BEA, Si/Al=25) à 180°C est décrite avec une conversion de 93% du fructose (0,055 M) et un rendement en 5-(éthoxyméthyl)furfural (EMF) de 37% après 1 h de réaction [142]. En partant du sucrose (0,028 M) et en utilisant les mêmes conditions, le EMF est obtenu avec un rendement de 22% à 86% de conversion. Dans les deux exemples, seulement 1% du HMF est formé. Les mêmes tests ont été effectués en milieu acide acétique en présence du même catalyseur acide (H-BEA, Si/Al = 25), où le AcMF et le HMF sont obtenus avec des rendements de 20% et 6%, respectivement [143].

Dans le brevet WO 2011/043660 [140], les essais d'oxydation du HMF et de ses éthers sont réalisés dans 12 réacteurs parallèles de 12 mL. Des solutions contenant 3,5-4% poids de substrat (HMF et/ou MMF et/ou EMF avec M : méthoxy et E : éthoxy) sont oxydées en présence de Co/Mn/Br. A conversion totale de MMF, des rendements de 70-82% en FDCAs (FDCA et ses dérivés esters) sont atteints à 180°C sous 20 à 60 bar d'air après 1 h avec des proportions Co/Mn/Br de 1/3-5/20 et 0,78 mol.% Co. Lorsque la charge en substrat est augmentée à 11,1 %pds tout en maintenant les proportions de catalyseur, les rendements

## Chapitre I : Etude bibliographique

baissent de 5-10%. La teneur en acide 5-formyl-2-furane carboxylique (FFCA) résiduelle, dernier intermédiaire de l'oxydation, augmente légèrement à environ 3%. Le Tableau 19 regroupe quelques résultats de l'oxydation du HMF et de ses éthers en présence de Co/Mn/Br en milieu acide acétique à 180 °C et après 1 h de réaction [140] :

**Tableau 19** : Essais d'oxydation du HMF et ses dérivés à 180°C après une heure de réaction [140].

| Substrat       | [Substrat]<br>(%pds) | Ratios<br>molaires<br>Co/Mn/Br | P.<br>(bar) | Rdt.<br>FFCA<br>(%) | Rdt.<br>FDCA<br>(%) | Rdt.<br>FDCA1/2R*<br>(%) | Rdt.<br>FDCAs**<br>(%) |
|----------------|----------------------|--------------------------------|-------------|---------------------|---------------------|--------------------------|------------------------|
| EMF            | 4                    | 1/5/20                         | 60          | 0                   | 59,3                | 9,9                      | 69,2                   |
| MMF            | 3,7                  | 1/5/20                         | 60          | 0                   | 60,5                | 16,2                     | 76,7                   |
| EMF+HMF<br>1:1 | 3,6                  | 1/5/20                         | 60          | 0                   | 66,5                | 5,2                      | 71,7                   |
| MMF+HMF<br>1:1 | 3,5                  | 1/5/20                         | 60          | 0                   | 71,5                | 6,1                      | 77,6                   |
| MMF            | 3,7                  | 1/3/20                         | 60          | 0                   | 58,1                | 15,4                     | 73,5                   |
| MMF            | 3,7                  | 1/3/20                         | 20          | 0                   | 72,2                | 10                       | 82,2                   |
| MMF            | 11,1                 | 1/3/20                         | 20          | 3                   | 62,6                | 8,4                      | 71                     |

\* Mono-ester du FDCA

\*\* FDCA + FDCA1/2R

Dans un autre brevet (WO 2011/104661 [141]), la société Furanix Technologies étend sa méthodologie à d'autres dérivés du HMF comme le 5-méthylfurfural, le 5-(chlorométhyl)furfural, l'acide 5-méthylfuroïque, l'acide 5-(chlorométhyl)furoïque, le 2,5-diméthylfurane. Les rendements en FDCAs obtenus à partir de ces dérivés d'HMF sont relativement faibles.

Dans l'analyse de cycle de vie pour le remplacement du PET (polyéthylène téréphtalate) par le PEF (polyéthylène furane dicarboxylate), la première étape de conversion du fructose en composés furaniques est décrite [144]. 25 g de sucre dans 75 g de MeOH/H<sub>2</sub>O sont traités à 200-220°C sous 50 bar en présence d'un catalyseur (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). 71,2-81,5% de produits sont formés comprenant le HMF et son éther MMF, l'acide lévulinique et son ester méthylique, du furfural, du méthylformiate et du formaldéhyde. Il y a de 17 à 26% d'humines. La réaction d'oxydation n'a pas été décrite.

### IV. 1. 3) Intérêt et limitations

Les rendements en FDCAs (diacide, mono- et diesters) obtenus à 180°C, sous 20 bar et en partant de mélanges d'HMF et de ses dérivés (jusqu'à 11%pds) sont de l'ordre de 80%. Ces rendements sont obtenus en milieu acide acétique et en présence de catalyseurs solubles à

base de Co, de Mn et d'une source de bromure (HBr, NaBr). Les meilleurs rendements (>80% en FDCA) sont obtenus en présence d'un large excès ions bromure ( $\text{Br}/\text{Co}+\text{Mn} = 3,33$ ), ce qui compliquera l'industrialisation de ce procédé (problèmes de corrosion à partir de  $\text{Br}/(\text{Co}+\text{Mn}) > 1$ ) [141].

## IV. 2 Par catalyse hétérogène

L'oxydation du HMF en présence de catalyseurs hétérogènes (métaux nobles supportés) a fait l'objet de nombreux travaux. Différents métaux nobles (Au, Pt, Pd, Ru) ont été testés sur différents supports organiques (charbons actifs, nanotubes de carbone) et inorganiques (oxydes, oxydes mixte, zéolithes, ...) le plus souvent en milieu aqueux alcalin sous atmosphère oxydant (air ou  $\text{O}_2$ ). L'ajout d'une quantité de base au moins stœchiométrique est expliqué par la nécessité de neutraliser les espèces acides formées et de rester sous forme de carboxylates.

### IV. 2. 1) Catalyseurs à base de Pt

#### IV.2.1.1) En milieu aqueux alcalin fort

L'oxydation du HMF en présence de catalyseur hétérogène a été initiée par B. Lew en 1967 [145]. Il revendique l'utilisation d'un catalyseur platine supporté sur charbon (13%Pt/C, préparé par imprégnation et réduction en phase liquide) en milieu fortement alcalin (NaOH) dans un réacteur semi-fermé balayé par un flux continu de dioxygène à température ambiante. Après 4 h de réaction, le HMF est complètement converti et le FDCA est formé avec un rendement de 95% ( $\text{NaOH}:\text{HMF}:\text{Pt} = 3,2:1:0,08$ ). Le même auteur revendique l'utilisation d'un mélange d'oxydes ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) comme promoteur de l'oxydation. Un deuxième brevet utilisant un catalyseur platine supporté sur charbon (5%Pt/C) a été octroyé à la société Hoeschst Aktiengesellschaft en 1990 [146]. Le FDCA est obtenu avec un rendement de 98% après 4 h de réaction en réacteur semi-ouvert à 60°C et sous un flux de dioxygène de 80 L/h avec un ratio molaire HMF/Pt de 63. La réaction est effectuée sous pH contrôlé ( $\text{pH}=7-7,5$ ) par ajout d'une solution de NaOH à 30%*pds*.

En 1990, la société Furchim S.A.R.L. a déposé un brevet sur l'utilisation de catalyseurs à base de platine supporté sur charbon pour l'oxydation du HMF en FDCA en milieu aqueux fortement alcalin [147], en particulier promus par le plomb (par ajout de sels de plomb soit *in-situ* soit *ex-situ*). A température ambiante et sous flux de dioxygène ( $9\text{L h}^{-1}$ ) avec des ratios molaires  $\text{NaOH}:\text{HMF}:\text{Pt}=8:1:0,032$ , en présence d'un catalyseur 5%Pt-3,5%Pb/C ( $\text{Pb}/\text{Pt} = 0,66 \text{ mol/mol}$ ) le HMF est totalement converti et avec un rendement en FDCA de 99% après 2 h de réactions. La promotion du Pt/C par le Pb permet de conserver l'activité du catalyseur après plusieurs recyclages (une perte de rendement de seulement 5% a été observée après 9 cycles d'utilisations).

Les résultats revendiqués ont fait l'objet d'un article où Verdeguer et *coll.* [148] ont



étudié les différents paramètres de la réaction d'oxydation (pH, température, effet de la promotion par Pb). Différents catalyseurs commerciaux au platine ont été testés, donnant des TOF entre 0,5 et 3,4 h<sup>-1</sup> (11 à 69% en FDCA). En présence d'un catalyseur Pt/C, l'oxydation du HMF passe par l'intermédiaire de l'oxydation de la fonction aldéhyde (acide 5-hydroxyméthyl furane carboxylique, HMFCa) qui s'oxyde ensuite en FDCA (par oxydation de la fonction alcool en aldéhyde puis en acide). Après 8 h de réaction le FDCA est obtenu avec un rendement d'environ 70%. La promotion des catalyseurs au platine permet d'une part d'accélérer la réaction et d'autre part de préserver l'activité du catalyseur métallique au cours de différentes réutilisations. L'étude de l'influence de la nature et la quantité de base ajoutée a montré que seules les bases fortes (NaOH, LiOH,...) donnent une conversion totale en HMF après 2 h de réaction avec des rendements en FDCA de 75 à 81% et que la base doit être ajoutée en quantité nettement supérieure (jusqu'à 8x[HMF]) à la valeur théorique de neutralisation du diacide formé (2x[HMF]). Le Tableau 20 regroupe les résultats publiés par Verdeguer et *coll.* [148].

**Tableau 20 :** Oxydation du HMF en présence de catalyseur à base de Pt/C [148].

| Catalyseur<br>(HMF/Pt)  | Co-catalyseur<br>(Pb/Pt)              | Base ajoutée<br>( $\text{eq. [HMF]}$ ) | Conv. HMF<br>(%) | Rdt. HMFCa<br>(%) | Rdt. FDCA<br>(%) |
|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Pt/C<br>(30 mol/mol)    | -                                     | NaOH<br>( $\sim 9 \text{ eq.}$ )       | 100              | 49                | 40               |
| Pt/C<br>(30 mol/mol)    | Pb(OAc) <sub>2</sub><br>(1,9 mol/mol) | NaOH<br>( $\sim 9 \text{ eq.}$ )       | 100              | 0                 | 81               |
| Pt-Pb/C<br>(30 mol/mol) | <i>Ex-situ</i><br>(0,97 mol/mol)      | NaOH<br>( $\sim 9 \text{ eq.}$ )       | 100              | 0                 | 81               |
| Pt-Pb/C<br>(30 mol/mol) | <i>Ex-situ</i><br>(0,97 mol/mol)      | NaOH<br>(1,4 $\text{eq.}$ )            | 100              | 75                | 13               |

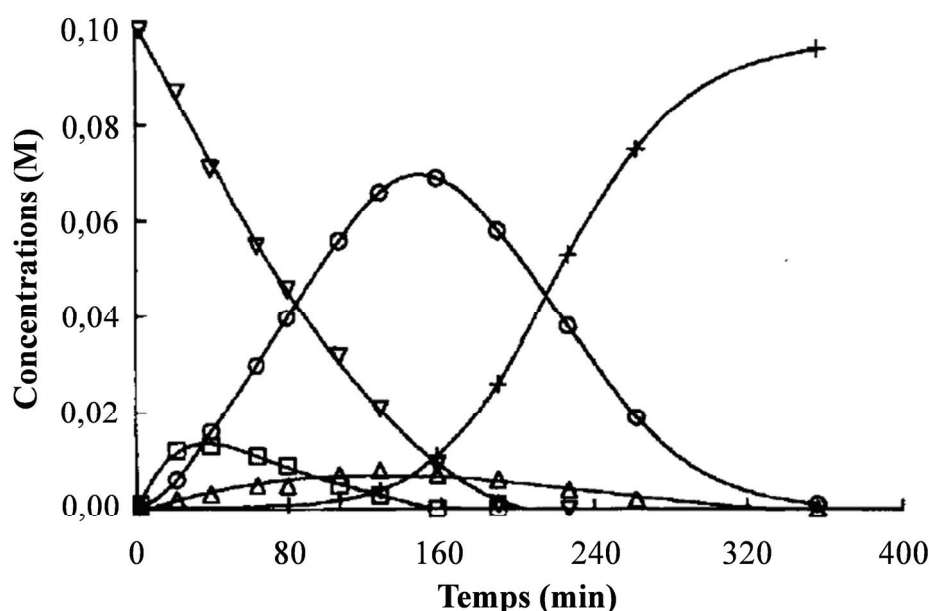
Conditions opératoires :  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $F(\text{O}_2)=9\text{L h}^{-1}$ , 2h, 2g 5%Pt/C

Le processus réactionnel de l'oxydation du HMF est très lié aux conditions de température et de pH. Verdeguer et *coll.* [148] ont montré qu'en présence d'un catalyseur PtPb/C :

- à 25 °C et en présence de 0,7  $\text{eq.}$  de NaOH, le produit majoritaire est le HMFCa produit par déshydrogénation oxydante du groupement aldéhyde hydraté en diol géminale;
- à 85 °C et en présence de 0,7  $\text{eq.}$  de NaOH, le produit majoritaire est le FFCA par déshydrogénation du groupement hydroxyméthyle en aldéhyde qui s'oxyde rapidement (réaction favorisée à haute température) en acide par le même mécanisme de formation du HMFCa à partir du HMF ;
- quelle que soit la température, en présence de 9  $\text{eq.}$  de NaOH, le produit majoritaire est le FDCA (favorisé par la forte alcalinité du milieu, pH=14).

Le seul inconvénient est la production non sélective du FDCA en raison de la forte alcalinité du milieu qui conduit à des réactions parallèles de dégradations du HMF. Les rendements en FDCA ne dépassent alors pas 80%.

L'influence de l'oxygène a été étudiée par Vinke et *coll.* [149] en présence de catalyseurs métalliques supportés (Pt-, Pd-, Rh-, Ir-, Ru-) en milieu aqueux alcalin contrôlé (pH=9). En présence de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HMF/Pt=31), l'oxydation de 0,1 M d'HMF à 60 °C et sous une pression partielle d'oxygène de 0,2 bar conduit à la formation sélective du FDCA après 6 h de réaction avec un rendement >97%. Le suivi cinétique de la réaction montre que le HMF est oxydé en diformylfurane (DFF) et en HMFCFA. Ces deux intermédiaires sont ensuite convertis en FFCA qui est finalement oxydé pour donner le FDCA. La Figure 1 représente le suivi cinétique de l'oxydation du HMF en FDCA en présence d'un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à pH=9 (régulé par ajout de solution de KOH à 2 M).

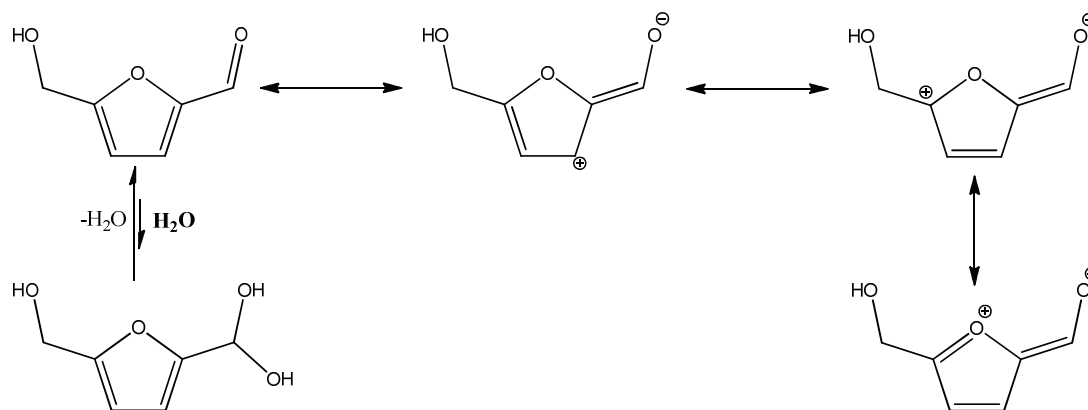


**Figure 1 :** Oxydation du HMF en présence de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [149].

Conditions opératoires : [HMF]<sub>0</sub>=0,1 M, HMF/Pt=31 mol/mol, T=60°C, P(O<sub>2</sub>)=0,2 bar)

▽ HMF, △ HMFCFA, □ DFF, ○ FFCA, + FDCA

L'oxydation du HMF se fait d'une façon surprenante préférentiellement sur le groupement hydroxyméthyle par rapport à la fonction aldéhyde et conduit à la formation du dialdéhyde (DFF) qui se transforme rapidement en FFCA avec une sélectivité intermédiaire élevée. La différence de réactivité des deux groupements fonctionnels du HMF est expliquée par le fait que l'aldéhyde est stabilisé par résonance avec le cycle furanique favorisant ainsi la déshydrogénation de la fonction hydroxyméthyle en aldéhyde comme présenté dans le Schéma 31.



**Schéma 31** : Equilibre d'hydratation du HMF et structures de résonnances de l'aldéhyde avec le cycle furanique.

Les deux groupements aldéhyde du DFF formé par déshydrogénation oxydante du groupement hydroxyméthyle ne présentent pas la même réactivité vis-à-vis de l'eau. Cette dissymétrie des deux groupements carbonyle peut s'expliquer par l'existence de deux formes isomères *cis* et *trans* du DFF [150]. Ce dernier serait moins stabilisé, permettant l'hydratation du groupement aldéhyde (DFF) en gemdiol suivi d'une déshydrogénation oxydante pour former le FFCA. Cette hypothèse a été confirmée par Verdeguer et *coll.* [148], qui ont montré que le DFF est très réactif ( $\text{TOF}=48 \text{ h}^{-1}$  comparé à  $4 \text{ h}^{-1}$  pour l'HMF).

Vinke et *coll.* [149] ont confirmé l'effet positif de la promotion des catalyseurs Pt/C. L'oxydation du HMF en présence d'un catalyseur 5%Pt-5%Bi/C permet de convertir quantitativement le HMF en FDCA après 3 h de réaction au lieu de 6 h en présence de 5%Pt/C. En présence du catalyseur bimétallique PtBi/C, le DFF n'est pas détecté et le FFCA est formé avec un rendement maximal de 45% (au lieu de 68% en présence de Pt/C) démontrant que le Bi a un effet bénéfique sur l'oxydation du groupement aldéhyde. Par contre, l'oxydation du groupement hydroxyméthyle du HMFCA est de plus en plus lente comme montré dans le Tableau 21.

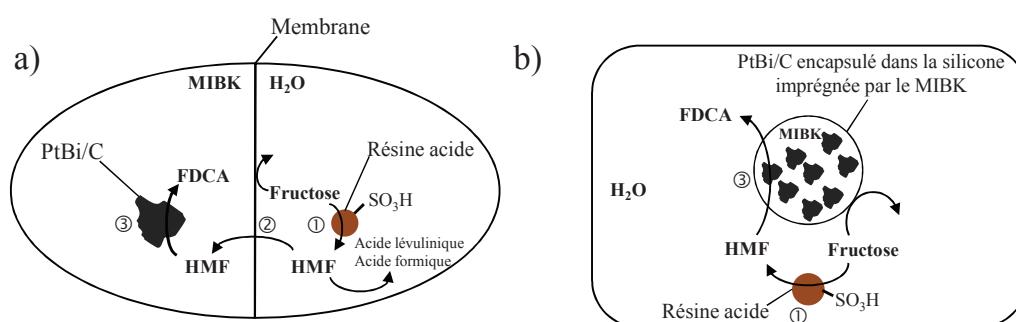
**Tableau 21** : Rendements maximaux en FFCA et HMFCA en présence de catalyseurs à base de Pt [149] :

| Catalyseur                    | Rendements (%) |      |
|-------------------------------|----------------|------|
|                               | HMFCA          | FFCA |
| 5%Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8              | 73   |
| 5%Pt/C                        | 8              | 68   |
| 5%Pt-5%Bi/C                   | 17             | 45   |

60 °C,  $P(\text{O}_2)=0,2 \text{ bar}$ , 0,1 M HMF, HMF/Pt=31

L'oxydation du HMF par un catalyseur 5%Pt-5%Bi/C a aussi été étudiée par Kröger et *coll.* [151] dans leurs travaux portant sur la production one-pot du FDCA à partir du fructose dans un réacteur compartimenté. Deux systèmes catalytiques ont été étudiés (Figure 2) :

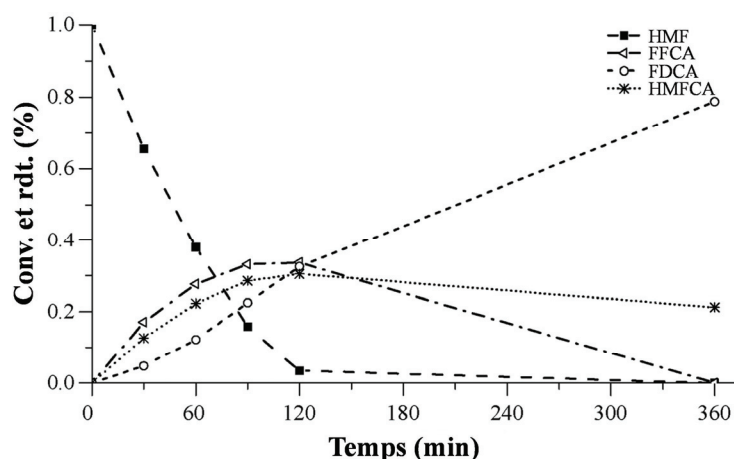
- Le premier est étudié dans un réacteur membranaire comportant deux compartiments équipés d'un système d'agitation et séparés par une membrane en PTFE ( $0,45 \mu\text{m}$ ,  $70 \text{ cm}^2$ ). Le premier contient une résine acide (Lewatit SPC 108) dans l'eau et dans le deuxième on retrouve le catalyseur bimétallique Pt-Bi/C dans le méthylisobutylcétone (MIBK). A  $80^\circ\text{C}$ , seulement 25 % de FDCA est obtenu avec une sélectivité en produits d'oxydation (DFE FFCA+FDCA) du HMF qui ne dépasse pas 32% ;
- Le deuxième système utilise un catalyseur métallique Pt-Bi/C encapsulé dans un polymère (silicone) imprégné par le MIBK en suspension dans l'eau avec la résine acide. Une sélectivité maximale en produits d'oxydation est obtenue (50%) avec un rendement en FDCA de 25% (à 80% de conversion du fructose et un rendement maximal en HMF de 12%).



**Figure 2 :** Production one-pot du FDCA à partir du fructose d'après [151].

a) réacteur membranaire, b) Réacteur batch. ① Formation du HMF par triple déshydratation du fructose, ② Diffusion du HMF au milieu MIBK et ③ oxydation du HMF en FDCA.

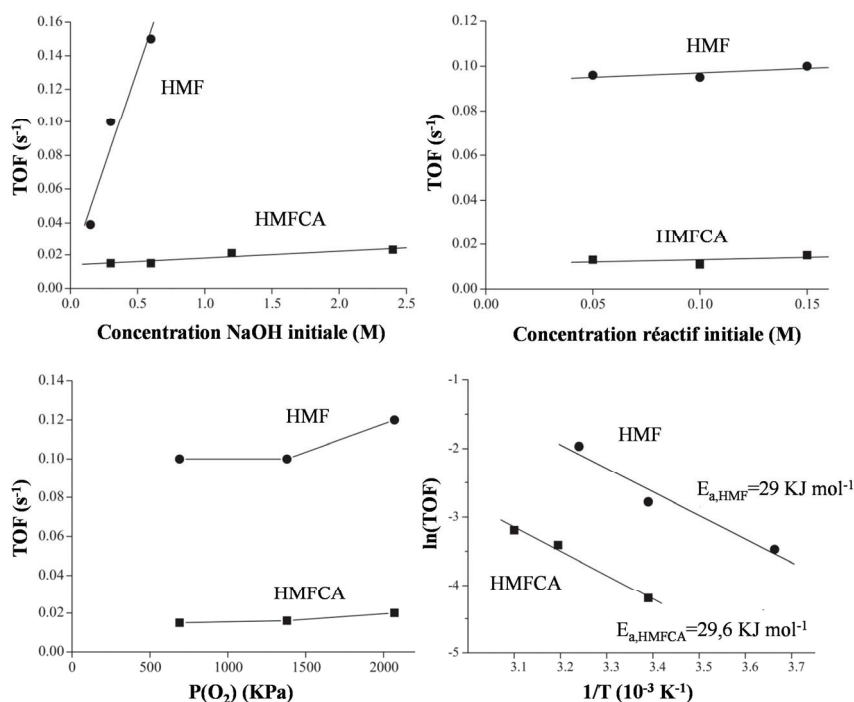
Les catalyseurs au platine supporté ont aussi été largement étudiés par Davis et coll. [152,153,154] en milieu alcalin fort (2-10 éq. NaOH) à température ambiante et sous pression de dioxygène. Un catalyseur commercial 3%Pt/C (HMF/Pt=150), convertit totalement le HMF (0,15 M) en 1 h, et le HMFCa et le FDCA sont formés avec des rendements de 21% et 79%, respectivement après 6 h de réaction. Le suivi cinétique de la réaction montre que l'HMF est oxydé en passant par le FFCA et le HMFCa avec un rendement maximal en FFCA d'environ 38% (à conversion totale du HMF, 2 h) et que le FFCA formé est rapidement converti en FDCA contrairement au HMFCa comme présenté dans la Figure 3.



**Figure 3 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence de 3%Pt/C d'après [152].

Conditions opératoires :  $C_0(\text{HMF})=0,15 \text{ M}$ ,  $\text{NaOH:HMF:Pt}=2:1:0,0067$ ,  $T=22^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2)=7 \text{ bar}$ .

Les mêmes auteurs ont établi une étude cinétique et mécanistique de l'oxydation du HMF en présence du catalyseur 3%Pt/C où ils ont étudié l'influence de divers paramètres ( $T$ ,  $P(\text{O}_2)$ ,  $C_0(\text{HMF})$  et ratio molaire  $\text{NaOH/HMF}$ ) sur l'activité du catalyseur (Figure 4) ainsi que le rôle du solvant (eau) et de l'oxygène dans le processus réactionnel [153,154].



**Figure 4 :** TOFs de l'HMF et l'HMFCFA en fonction de a)  $C_0(\text{HMF})$ , b)  $C_0(\text{NaOH})$ , c)  $P(\text{O}_2)$  et d)  $T$ . en présence de 3%Pt/C [154].

La vitesse oxydation du HMF est d'ordre zéro par rapport à la concentration de départ du HMF, du premier ordre par rapport à la quantité de base (NaOH) ajoutée, presque d'ordre zéro par rapport à la pression du dioxygène et l'énergie d'activation apparente est de l'ordre de  $29 \text{ KJ mol}^{-1}$ . En outre, l'oxydation de l'intermédiaire HMFCFA est également d'ordre zéro par rapport à sa concentration initiale et à la pression du dioxygène. La vitesse d'oxydation du HMFCFA est d'ordre zéro par rapport à la quantité de base (NaOH) ajoutée. L'énergie

d'activation observée pour le HMFCA est étonnamment similaire à l'énergie d'activation pour le HMF et elle est de l'ordre de  $29,6 \text{ KJ mol}^{-1}$ .

Quant au mécanisme d'oxydation du HMF en FDCA, Davis et *coll.* [153,154] ont démontré que quel que soit le pH du milieu aqueux, l'oxydation est initiée par une hydratation de la fonction l'aldéhyde en gem-diol (accélérée à pH basique) pour former le HMFCA, dont la fonction alcool est déshydrogénée ensuite pour former le FFCA et finalement le FDCA par le même processus de formation du HMFCA. Des tests de marquage isotopique du dioxygène et de l'eau par  $^{18}\text{O}$  ont montré que l'oxygène gazeux ne rentre pas dans la formation des produits d'oxydation, mais son rôle est la régénération de la surface de catalyseur en récupérant les électrons adsorbés au cours de l'oxydation. Par contre, le marquage isotopique de l'eau a permis de confirmer que la réaction d'oxydation s'initie par hydratation de la fonction aldéhyde en gem-diol. Les tests effectués en milieu aqueux  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ont montré que les molécules d'oxygène marquées (isotope 18) ont été incorporées dans les deux fonctions acides du FDCA formé [153].

Vuuyuru et *coll.* [155] ont aussi étudié l'oxydation du HMF en présence de catalyseurs au platine en milieu alcalin fort (NaOH). Ils ont confirmé que le HMF n'est pas stable en milieu alcalin fort ( $\text{pH} > 13$ ). Des tests RMN du proton effectués *in-situ* à  $50^\circ\text{C}$  et sous atmosphère inerte sur une solution de 5 mM d'HMF dans  $\text{D}_2\text{O}$  en présence de 20 éq. de NaOD ont montrés que le HMF a tendance à se dégrader en produits de polymérisation (polymères solubles et humines) mais aussi par ouverture de cycle (acide formique, acide lévulinique). En milieu alcalin fort le HMF peut aussi se transformer par dismutation (réaction de Cannizzaro) pour former le HMFCA et le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF). Ceci a été observé par Davis et *coll.* [152] lors des tests catalytiques d'oxydation du HMF effectués avec une solution à 0,3 M NaOH ( $\text{pH} > 13$ ). Ceci pourra aussi expliquer le fait que le HMFCA est l'intermédiaire majoritaire de l'oxydation du HMF en milieu alcalin fort.

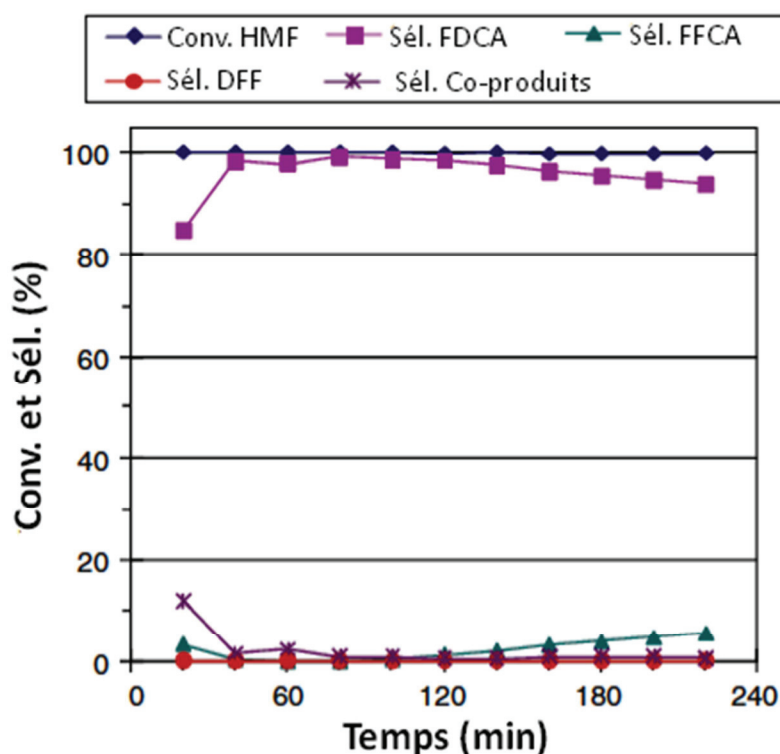
### **IV.2.1.2) En milieu aqueux alcalin faible**

Les réactions d'oxydation catalytique du HMF en présence de base faible ont fait l'objet de quelques études. Merat et *coll.* [147] ont réalisé l'oxydation du HMF (0,14 M) en présence d'un catalyseur bimétallique Pt-Pb/C (HMF/Pt = 30 mol/mol) en présence du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF} = 9 \text{ mol/mol}$ ) à température ambiante et sous balayage de dioxygène ( $9 \text{ L h}^{-1}$ ). Après 2 h de réaction, 85% de HMF introduit initialement sont convertis majoritairement en HMFCA (rendement de 50%) et en FDCA (9%).

Lilga et *coll.* [156,157] ont étudié l'oxydation du HMF en présence de catalyseurs au platine supporté (charbon,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) en réacteur batch et en réacteur à lit fixe à flux continu en milieu basique, neutre mais aussi en milieu acide acétique.

En milieu alcalin faible ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dans le réacteur à flux continu, dans les conditions de la réaction ( $T=30\text{-}130^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{air}/\text{O}_2)=10 \text{ bar}$ ,  $\text{HMF}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 \text{ mol/mol}$ ), l'oxydation

s'initie par la formation du dialdéhyde (DFF) qui est oxydé en FFCA, puis en FDCA. En présence de 5%Pt/C ou 5%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le FDCA est produit quantitativement (durant les 2-3 premières heures sous flux) en présence d'une quantité stœchiométrique du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Une température de 100 °C favorise l'oxydation du FFCA en FDCA et l'utilisation du dioxygène de l'air ou de dioxygène pur (aux mêmes pression et débit) n'influence pas les vitesses d'oxydation. La désactivation d'un catalyseur 5%Pt/C a été observée après 2 h sous flux, qui conduit à une inversion des courbes de sélectivités FFCA/FDCA (passée de 10/90 à 90/10) après 2-3 h sous flux [156]. La Figure 5 donne le suivi cinétique de l'oxydation du HMF en réacteur à flux continu en présence d'un catalyseur 9,65%Pt/C.



**Figure 5 :** Oxydation du HMF en réacteur à flux continu en présence de 9,65%Pt/C d'après [156].

( $C_0(\text{HMF})=0,24 \text{ M}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}=1 \text{ mol/mol}$ ,  $T=100 \text{ °C}$ ,  $P(\text{air})=10 \text{ bar}$ ,  $L=0,3 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=40 \text{ mL min}^{-1}$ )

L'optimisation des conditions opératoires (temps de contact, flux d'air) a montré que la réaction d'oxydation exige des temps de contact relativement longs (LHSV=3-4,5 h<sup>-1</sup>) pour atteindre des rendements quantitatifs en FDCA.

L'oxydation du HMF en présence de bases faibles a fait l'objet d'une demande de brevet par la société Novamant S.p.A. [158]. Les inventeurs revendiquent un procédé de fabrication du FDCA par oxydation du HMF en phase aqueuse alcaline (pH=8-12) dans un réacteur semi-ouvert sous pression de dioxygène en présence d'un catalyseur Pt/C (5%pds, commercial). Le Tableau 22 regroupe les résultats catalytiques revendiqués par les inventeurs.



**Tableau 22 :** Exemples d'oxydation catalytique du HMF en présence d'un catalyseur 5%Pt/C en milieu aqueux alcalin (bases faibles) [158].

| HMF/Pt<br>(mol/mol) | Base<br>Base/HMF                   | pH <sub>initial</sub> | Durée<br>(h) | Conv. HMF<br>(%) | pH <sub>final</sub> | Rdt. FDCA *<br>(%) |
|---------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------|------------------|---------------------|--------------------|
| 123                 | NaHCO <sub>3</sub><br>2,2 mol/mol  | 8,1                   | 4            | 100              | 9                   | 95                 |
| 123                 | NaHCO <sub>3</sub><br>1,05 mol/mol | 8                     | 5            | -                | 3                   | 70                 |
| 123                 | MgCO <sub>3</sub><br>1,2 mol/mol   | 10.4                  | 5            | 100              | 8                   | 94                 |
| 246                 | NaHCO <sub>3</sub><br>2 mol/mol    | 8,1                   | 4            | -                | ~9                  | 92                 |

$T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{O}_2)=5\text{ bar}$ ,  $D(\text{O}_2)=20\text{ L h}^{-1}$ .

\* Rendements isolés calculés par rapport aux rendements théoriques.

Les inventeurs revendiquent aussi que le catalyseur testé est stable même après plusieurs réutilisation (jusqu'à trois recyclages). Seule une perte de 10% de rendement en FDCA est observée après quatre utilisations en présence de 2 éq. de NaHCO<sub>3</sub>.

Récemment, Sahu et Dhepe [159] ont étudié la réaction d'oxydation du HMF (40 mM) en réacteur batch en milieu aqueux alcalin (1 éq. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et en présence d'une série de catalyseurs au platine supporté sur charbon, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>. L'oxydation est effectuée de façon séquentielle, 12 h à 75°C puis 12 h à 140°C sous pression de dioxygène. Les meilleurs rendements sont obtenus en présence des catalyseurs 3,5%Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,4%Pt/ZrO<sub>2</sub>, et 3,6%Pt/C (HMF/Pt=44). Le Tableau 23 résume les principaux résultats reporté par Sahu et Dhepe [159].

**Tableau 23 :** Oxydation du HMF en milieu aqueux alcalin en présence des catalyseurs au Pt [159].

| Catalyseur                                       | Temp.<br>(°C) | Durée<br>(h) | Conv. HMF<br>(%) | Rdt. (HMFCA+FFCA)<br>(%) | Rdt. FDCA<br>(%) |
|--------------------------------------------------|---------------|--------------|------------------|--------------------------|------------------|
| 3,5%Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 75            | 12           | 95               | 51                       | 45               |
|                                                  | 140           | 24           | 96               | 0                        | 96               |
| 3,4%Pt/ZrO <sub>2</sub>                          | 75            | 12           | 100              | 41                       | 45               |
|                                                  | 140           | 24           | 100              | 0                        | 94               |
| 3,6%Pt/C                                         | 75            | 12           | 100              | 68                       | 14               |
|                                                  | 140           | 24           | 100              | 5                        | 89               |

Conditions opératoires :  $P(\text{O}_2)=1\text{ bar}$ ,  $C_0(\text{HMF})=0,04\text{ M}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}=1\text{ mol/mol}$

Le catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été recyclé 4 fois dans les mêmes conditions mais à plus haute pression de dioxygène (10 bar). Le catalyseur semble être encore actif (perte de 5% de rendement en FDCA après quatre réutilisations). A noter que la plupart des catalyseurs testés



présentent des tailles de particules de platine entre 13 et 18 nm ce qui peut expliquer l'activité moyenne des ces catalyseurs au platine [159].

### ***IV.2.1.3) En milieu aqueux neutre***

L'oxydation du HMF en milieu neutre (sans ajout de base) en présence de catalyseurs au platine n'a pas fait l'objet de beaucoup de publications. En effet, le FDCA est peu soluble en milieu neutre ( $< 0,1\%$ pds.). Lors de sa formation (au-delà de sa limite de solubilité), le FDCA précipite et peut ralentir (voir inhiber) la réaction d'oxydation par adsorption à la surface du catalyseur. Cette adsorption serait plus importante dans le cas des supports organiques (charbons) du fait de leur grande surface spécifique et de la présence de certaines fonctions oxygénés. Or avec les supports inorganiques ( $\text{ZrO}_2$ ), l'adsorption du FDCA (HMFCa, FFCA) serait moins importante et le FDCA peut être obtenu quantitativement en présence de  $5\%\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  sans ajout de base comme revendiqué par Lilga et coll. [157]. Ces auteurs ont testé un catalyseur  $5\%\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  en réacteur à flux continu et en réacteur batch avec des concentrations initiales en HMF relativement faibles ( $< 0,5\%$ pds.) et des ratios molaires HMF/Pt faibles (temps de contact long dans le cas du réacteur continu).

Par exemple, en réacteur batch en présence de  $5\%\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  à  $100^\circ\text{C}$  et sous 10 bar de dioxygène et avec un ratio molaire HMF/Pt de 31, 80% de HMF sont convertis en 68% de DFF et 32% de FFCA après 6 h de réaction. Après 23 h de réaction, le HMF est complètement converti, et seuls le FDCA et l'acide lévulinique sont présents dans le milieu (sans mention des sélectivités obtenues). A noter qu'en milieu neutre les vitesses d'oxydation sont plus faibles et le bilan molaire en sortie n'est que de 50 à 70% en phase liquide (une partie des produits est précipitée).

### ***IV.2.1.4) En milieu acide***

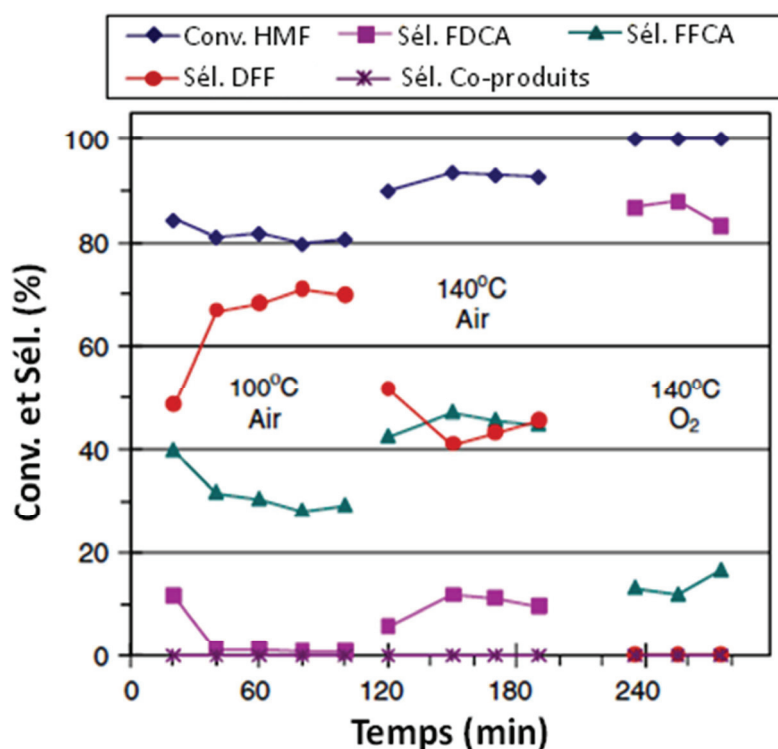
Lilga et coll. [157] ont aussi exploré l'oxydation du HMF en milieu acide acétique (40%pds. dans l'eau). Le FDCA est légèrement plus soluble en milieu acide acétique (à haute températures) comme le montre le Tableau 24 [156].

**Tableau 24 :** Solubilité du FDCA en milieu eau/acide acétique [156].

| <b>%vol. acide acétique</b> | <b>A <math>70^\circ\text{C}</math> (%pds.)</b> | <b>A <math>25^\circ\text{C}</math> (%pds.)</b> |
|-----------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| <b>0</b>                    | 0,327                                          | 0,086                                          |
| <b>40</b>                   | 0,779                                          | 0,153                                          |
| <b>60</b>                   | 0,596                                          | 0,171                                          |
| <b>90</b>                   | 0,458                                          | 0,138                                          |
| <b>10</b>                   | 0,193                                          | 0,080                                          |

Par exemple, en réacteur à flux continu, l'oxydation de 1%pds de HMF ( $\sim 0,08$  M) dans 40%vol d'acide acétique dans l'eau a été effectuée en présence de  $5\%\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  avec un

temps de contact de  $7,5 \text{ h}^{-1}$  (correspondant à un débit liquide de  $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ ) et un débit de gaz de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ . Les meilleurs résultats sont obtenus à  $140^\circ\text{C}$  et sous 10 bar de dioxygène (100% de conversion avec un rendement en FDCA autour de 85%) [156]. Dans les mêmes conditions, à  $100^\circ\text{C}$  et sous 10 bar d'air la conversion du HMF est incomplète (80%) et le produit majoritaire est le DFF ( $\sim 70\%$ ). Sous 10 bar d'air et à  $140^\circ\text{C}$ , 90-94% de HMF sont convertis en DFF et FFCA avec des rendements équivalents (40-50%). La substitution de l'air par le dioxygène permet d'accélérer les vitesses d'oxydation comme montré dans la Figure 6.



**Figure 6 :** Oxydation du HMF en milieu aqueux 40% acide acétique en présence de 5%Pt/ZrO<sub>2</sub> d'après [156].

#### IV. 2. 2) Catalyseurs à base de Pd

Les catalyseurs au palladium ont été beaucoup moins étudiés par rapport aux catalyseurs au platine. Les catalyseurs à base de Pd supporté sur charbon ou sur support à base d'aluminium (polyalumazane) ont été décrits la première fois par l'équipe de Vinke [149] en milieu alcalin fort (pH=9). Plus tard, Davis et *coll.* [152] et Vuyyuru et *coll.* [155] ont testé des catalyseurs au palladium supporté sur charbon. Le Tableau 25 regroupe quelques résultats d'oxydation du HMF en présence de catalyseurs au Pd supporté.

**Tableau 25 :** Oxydation de l'HMF en milieu aqueux alcalin fort en présence du Pd supporté.

| Catalyseur<br>(HMF/M)     | Base<br>(B/HMF)      | Temp.<br>(°C) | P(O <sub>2</sub> )<br>(bar) | Durée<br>(h) | Conv.<br>HMF<br>(%) | Rendement (%) |      |      | Réf.  |
|---------------------------|----------------------|---------------|-----------------------------|--------------|---------------------|---------------|------|------|-------|
|                           |                      |               |                             |              |                     | HMFCa         | FFCA | FDCA |       |
| 4%Pd/Al-N<br>(31 mol/mol) | KOH<br>(pH=9)        | 60            | 0,2                         | 8            | 100                 | 26            | 18   | 50   | [149] |
| 2,9%Pd/C<br>(500 mol/mol) | NaOH<br>(2 mol/mol)  | 22            | 7                           | 6            | 100                 | 29            | -    | 71   | [152] |
| 5%Pd/C<br>(10 mol/mol)    | NaOH<br>(20 mol/mol) | 50            | 10                          | 4            | 55                  | 11            | 1    | <1   | [155] |

Les résultats du Tableau 25 montrent que les catalyseurs au palladium sont relativement moins actifs comparativement à ceux au platine. Des défauts de bilan ont été observés à température relativement élevée et en présence d'un large excès de NaOH.

Récemment, Siyo et *coll.* [160,161] ont étudié des catalyseurs à base de nanoparticules de Pd supportés sur supports oxydes. Les nanoparticules de Pd (2 nm) sont dans un premier temps synthétisées à partir de Na<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> en milieu alcalin fort (NaOH, NaOH/Pd=2-4) et stabilisées par la polyvinylpyrrolidone (PVP). Ensuite elles sont déposées sur les supports solides par imprégnation en phase liquide [160]. Le Tableau 26 regroupe l'ensemble des résultats publiés par Siyo et *coll.* [161] en réacteur semi-ouvert avec régulation de pH.

**Tableau 26 :** Oxydation du HMF en milieu aqueux alcalin en présence de nanoparticule de Pd [161].

| Catalyseur                                              | Taille de<br>particules<br>(nm) | Conv. HMF<br>(%) | Rendement (%) |      |      | Bilan molaire<br>(%) |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------|------|------|----------------------|
|                                                         |                                 |                  | HMFCa         | FFCA | FDCA |                      |
| Pd-NP                                                   | 1,8                             | >99              | 8             | 0    | 90   | 98                   |
| 0,4%Pd/ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,7                             | >99              | 7             | 0    | 90   | 90                   |
| 0,45%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 2,6                             | >99              | 7             | 0    | 90   | 97                   |
| 0,5%Pd/TiO <sub>2</sub>                                 | 2,1                             | >99              | 32            | 2    | 52   | 86                   |

$C_0(\text{HMF})=0,02 \text{ M}$ ,  $\text{HMF/Pd}=100 \text{ mol/mol}$ ,  $T=90 \text{ °C}$ ,  $D(\text{O}_2)=2 \text{ L/h}$ ,  $D(\text{NaOH})=0,5 \text{ mmol h}^{-1}$ , 8 h.

Le meilleur rendement en FDCA et donc obtenu en présence de 0,4%Pd/ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (avec un bon bilan molaire) mais le catalyseur se désactive au cours de plusieurs réutilisations (42% de Pd sont lixiviés après le 2<sup>ème</sup> recyclage et une agrégation des NPs-Pd est observée) [161].

### IV. 2. 3) Catalyseurs à base d'Au

#### IV.2.3.1) En milieu aqueux alcalin

Les catalyseurs à base de nanoparticules d'or supportés ont été trouvés très actifs en milieu aqueux alcalin (NaOH) et plusieurs travaux leur ont été consacrés (support, conditions

opératoires, stabilité...).

Par exemple, l'équipe danoise de Riisager [162] a été l'une des premières équipes à explorer l'oxydation du HMF en milieu aqueux alcalin en présence de catalyseurs à l'or. Ils ont montré que lorsque la réaction est effectuée à 30 °C, sous 20 bar d'O<sub>2</sub>, en milieu aqueux alcalin fort en présence de 1%Au/TiO<sub>2</sub> (0,01 M HMF, NaOH:HMF:Au=20:1:100), le chemin réactionnel d'oxydation du HMF en FDCA passe par l'oxydation très rapide en HMFCa, puis plus lente de cet intermédiaire en FDCA. La conversion de HMF est totale et le rendement en FDCA est de 71% après 18 h de réaction. Au-delà, la réaction ne progresse plus et les mêmes performances sont obtenues après 24 h de réaction montrant que le catalyseur est empoisonné (même en présence d'un large excès de NaOH et d'O<sub>2</sub>). Ceci a été confirmé par des tests de recyclage, montrant que l'activité du catalyseur 1%Au/TiO<sub>2</sub> a significativement baissé (avec une lixiviation de 4% d'Au dans le milieu réactionnel). L'optimisation des conditions opératoires a montré qu'à 30 °C et sous 20 bar d'O<sub>2</sub> le rendement maximal en FDCA est obtenu en présence de 5 éq. de NaOH [161].

Casanova et *coll.* [163] ont étudié l'oxydation du HMF en présence du même catalyseur 1%Au/TiO<sub>2</sub> utilisé par Gorbanev et *coll.* [162] dans un réacteur semi-continu (sous balayage d'O<sub>2</sub>, 1,8 L/h) à 65 °C et sous 10 bar d'air. Après 8 h de réaction le HMF est totalement converti et le FDCA est obtenu quantitativement en présence de 4 éq. de NaOH (0,15 M HMF, HMF/Au=150). Dans les mêmes conditions, un catalyseur 2,6%Au/CeO<sub>2</sub> présente la même activité (100% de conversion avec 99% FDCA après 8 h de réaction).

Davis et *coll.* [152] ont aussi testé l'oxydation du HMF (0,15 M) en présence de 1,6%Au/TiO<sub>2</sub> (HMF/Pt = 150) à température ambiante et sous 7 bar de dioxygène mais en présence de seulement 2 éq. de NaOH (quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser les acides formés). Après 6 h de réaction la conversion du HMF est totale. Par contre le produit majoritaire est le HMFCa avec un rendement de 92%. Le prolongement de temps de réaction est sans effet sur la sélectivité. Il faut une forte concentration en soude et une pression de O<sub>2</sub> élevé pour effectuer l'oxydation quantitative du HMF en FDCA [162,163].

Des catalyseurs à l'or supportés sont plus actifs d'un ordre de grandeur que ceux au Pt et Pd pour la disparition du HMF (TOF de 2-5 s<sup>-1</sup> au lieu de 0.08 et 0.15 s<sup>-1</sup>), mais ils sont moins sélectifs en FDCA et la sélectivité est en faveur du HMFCa. Dans les mêmes conditions (25°C, 7 bar d'O<sub>2</sub> et NaOH/HMF = 2), les catalyseurs au Pt et au Pd sont capables d'oxyder plus rapidement la fonction hydroxyméthyle du HMFCa pour former le FDCA (Tableau 27).

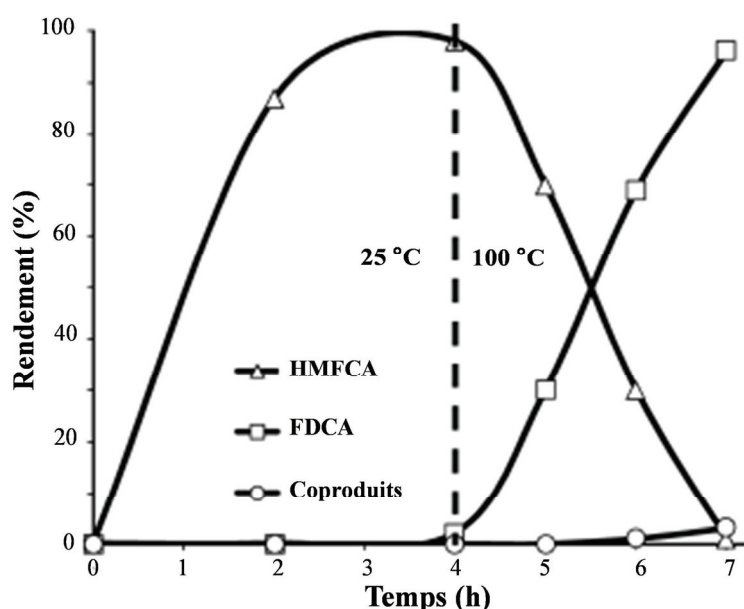
**Tableau 27** : Comparaison de l'activité catalytique des catalyseurs Pt, Pd et Au supportés [152].

| Catalyseur              | TOF*<br>(s <sup>-1</sup> ) | Conv. HMF<br>(%) | Rendements (%) |      |
|-------------------------|----------------------------|------------------|----------------|------|
|                         |                            |                  | HMFCa          | FDCA |
| 3%Pt/C                  | 0,08                       | 100              | 21             | 79   |
| 2,9%Pd/C                | 0,15                       | 100              | 29             | 71   |
| 0,8%Au/C(WGC)           | 5                          | 100              | 92             | 8    |
| 0,8%Au/C                | 2,3                        | 100              | 93             | 7    |
| 1,6%Au/TiO <sub>2</sub> | 1,6                        | 100              | 92             | 8    |

*T=25 °C, P(O<sub>2</sub>)=7 bar, NaOH:HMF:M=2:1:0,0067, 6 h.*

*\*TOF calculés à partir de la quantité de HMF consommée à 30 min (~20% de conversion).*

Afin de comprendre l'influence du support catalytique, Casanova et coll. [163] ont étudié l'influence de la morphologie du support. Ils ont montré qu'en présence d'un catalyseur Au supporté sur nanoparticules de cerine (2,6%Au/np-CeO<sub>2</sub>) HMF est oxydé rapidement et sélectivement en HMFCa en 1 h. Le HMFCa réagit ensuite beaucoup plus lentement pour donner le FDCA avec un rendement de 99% au bout de 48 heures (NaOH:HMF:Au=4:1:640) alors qu'en présence d'un catalyseur 2,5%Au/CeO<sub>2</sub> traditionnel le rendement en FDCA ne dépasse pas 58% avec un défaut de bilan de 7%. Une oxydation séquentielle a été ensuite proposée avec une première étape en 4 h à température ambiante pour convertir le HMF en HMFCa, puis la réaction est effectuée à 130°C pour accélérer l'oxydation du HMFCa en FDCA (**Figure 7**).



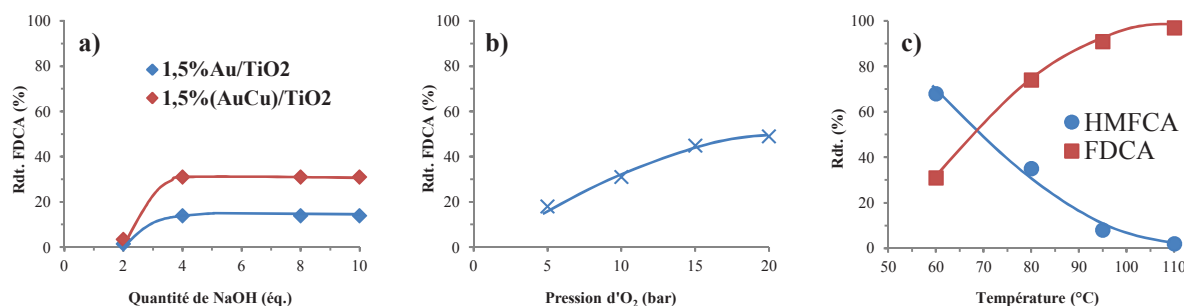
**Figure 7** : Oxydation séquentielle du HMF en présence de 2,6%Au/CeO<sub>2</sub> [163].

(P(air)=10 bar, NaOH:HMF:Au=4:1:0,00156)

La recyclabilité du catalyseur 2,6%Au/np-CeO<sub>2</sub> a été étudiée dans les conditions optimisées, à savoir 130°C et 10 bar d'air, NaOH:HMF:Au=4:1:640. Une rapide désactivation

du catalyseur a été observée.

Jusqu'à présent, la majorité des travaux décrits relate une bonne activité des catalyseurs à l'or en milieu alcalin fort ( $>5$  éq. NaOH), mais une sérieuse désactivation des catalyseurs est observée soit sur des longues durées de réaction soit après tests de recyclage. Afin d'améliorer la stabilité des catalyseurs à l'or, plusieurs équipes [164,165] ont développé des catalyseurs bimétalliques à base d'or. Les catalyseurs bimétalliques ont été préparés à partir de colloïdes d'or et de cuivre supportés sur  $\text{TiO}_2$  avec différents rapports Cu/Au. Ces catalyseurs bimétalliques ont été testés en milieu basique fort (2-10 éq. NaOH) sous 5 à 20 bar de dioxygène à des températures comprises entre 60 et 110 °C et avec des ratios molaires HMF/métal relativement faible (100 mol/mol). L'optimisation des différentes conditions opératoires a montré que les meilleures performances sont obtenues en présence d'un catalyseur Au-Cu/ $\text{TiO}_2$  avec un ratio massique Cu/Au de 1, et que le rendement maximal en FDCA est obtenu à 4 éq. de NaOH à 110°C et sous 10 bar de dioxygène [164]. L'augmentation de la pression d' $\text{O}_2$  au-delà de 10 bar permet d'accélérer l'oxydation du HMFCA en FDCA (Figure 8).

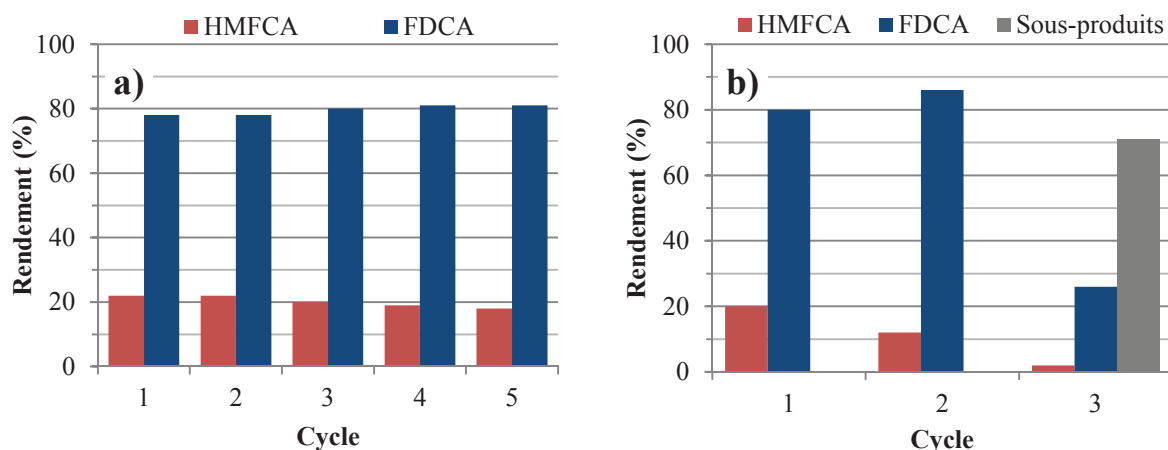


**Figure 8 :** Influence de a) la quantité de base ajoutée, b) de la pression d' $\text{O}_2$  et de c) la température sur l'activité du catalyseur 1,5%(AuCu)/ $\text{TiO}_2$  [164].

a) 60 °C, 10 bar  $\text{O}_2$ ,  $\text{Au}/\text{HMF} = 0,01$ , 4 h. b) 60 °C,  $\text{NaOH}:\text{HMF}:\text{Au}=4:1:0,01$ , 4 h.

c) 10 bar  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}:\text{HMF}:\text{Au}=4:1:0,01$ , 4 h

Le catalyseur bimétallique AuCu/ $\text{TiO}_2$  avec le rapport massique Cu/Au de 1 a été recyclé 5 fois dans les conditions optimisées (à 60°C, sous 10 bar d' $\text{O}_2$  et en présence de 4 éq. de NaOH) sans perte significative d'activité comparé, au catalyseur monométallique (Au/ $\text{TiO}_2$ ) qui perd son activité au cours des deux premières réutilisations comme montré dans la Figure 9.



**Figure 9 :** Tests de recyclage de catalyseur a) AuCu/TiO<sub>2</sub> et b) Au/TiO<sub>2</sub> [164].

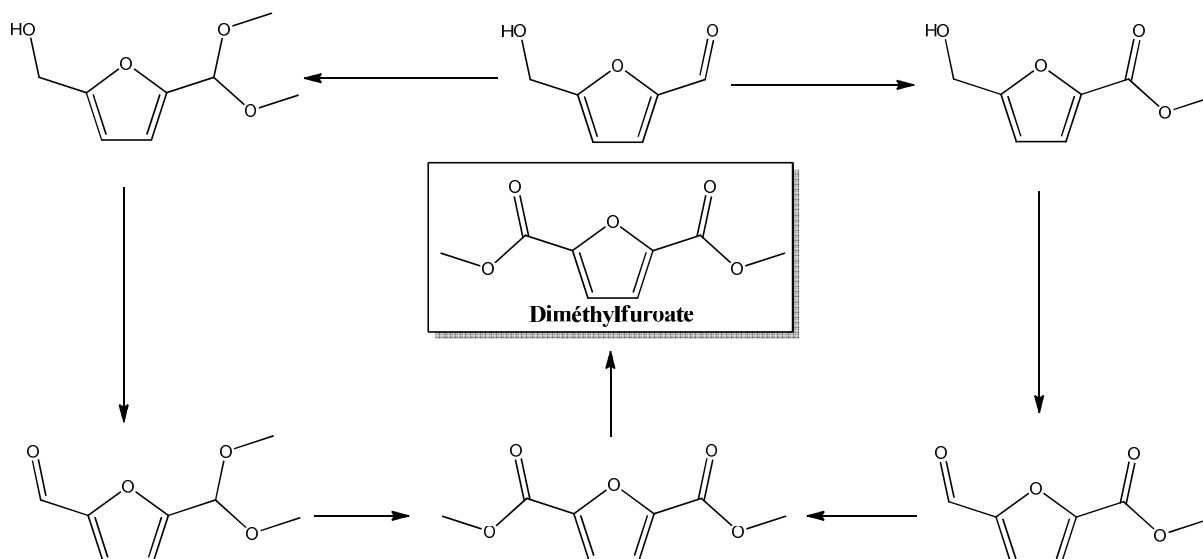
(60 °C, 10 bar d'O<sub>2</sub>, NaOH:HMF:Cu=4:1:0,01, 4 h)

Les auteurs ont aussi montré que le ratio massique Cu/Au de 1 est le ratio optimal pour le rendement en FDCA [165].

Villa et *coll.* [166] ont aussi essayé d'améliorer la stabilité des catalyseurs à l'Au en alliant l'Au avec un deuxième métal noble comme le platine ou le palladium. La modification d'un catalyseur Au/C par le Pd améliore significativement l'activité et la stabilité du catalyseur. En particulier, ils ont montré qu'un catalyseur bimétallique Au-Pd/C avec un ratio atomique de Au/Pd de 2 convertit quantitativement le HMF en FDCA après 4 h de réaction à 60 °C, sous 3 bar d'O<sub>2</sub> et en présence de 2 éq. de NaOH avec un ratio molaire HMF/Au de 200. Ledit catalyseur a été aussi recyclé 5 fois sans réactivation, sans perte significative d'activité. De plus les auteurs reportent que l'analyse du milieu réactionnel (par ICP) montre qu'il n'y a pas de lixiviation des espèces métalliques (Au et Cu).

Les catalyseurs à l'or ont été aussi utilisés dans l'estérification oxydante du HMF en présence d'une base organique [167]. En présence du méthoxyde de sodium (CH<sub>3</sub>ONa, 8%pds.), le HMF est converti en diméthylfuraote (FDMC) avec un rendement de 98% au bout de 150 min en présence d'un catalyseur 1%Au/TiO<sub>2</sub> (HMF/Au = 313) à 130 °C et sous 1 bar d'O<sub>2</sub>. Ce système catalytique peut représenter une alternative à l'utilisation des bases fortes pour produire un monomère analogue au FDCA. L'estérification oxydante du HMF a aussi fait l'objet d'une étude de Casanova et *coll.* [168] où il a été montré qu'en présence de catalyseur Au/CeO<sub>2</sub> le HMF est quantitativement converti en diméthylfuraote (FDMC) en milieu alcoolique (MeOH) en réacteur semi-ouvert à 130 °C et sous 10 bar d'O<sub>2</sub> (avec un débit d'O<sub>2</sub> de 7,2 L h<sup>-1</sup>) et sans ajout de base (Schéma 32).





**Schéma 32** : Schéma réactionnel d'estérification oxydante du HMF en milieu méthanol proposé [168].

#### IV.2.3.2) En milieu aqueux neutre

Les catalyseurs à l'or ont été trouvés très actifs en présence d'un large excès de soude. De nombreux chercheurs ont essayé de réaliser l'oxydation du HMF sans rajouter de base homogène. Par exemple, Villa et *coll.* [166] ont réalisé l'oxydation du HMF en présence des catalyseurs monométallique Au/C et bimétallique Au<sub>8</sub>-Pd<sub>2</sub>/C à 60 °C, sous 3 bar d'O<sub>2</sub> et en milieu aqueux. Après 6 h de réactions, aucun produit d'oxydation n'a été observé et la quantité de HMF disparue ne dépassait pas 5%. D'autres auteurs ont essayé de développer des catalyseurs à l'Au supporté sur des supports basiques comme l'hydrotalcite (HT) ou MgO. Par exemple Gupta et *coll* [169] ont réussi à convertir quantitativement le HMF en FDCA en présence d'un catalyseur 1,9%Au/HT (HMF/Au=40) à 95 °C et sous balayage d'O<sub>2</sub> (3 L/h). A noter qu'en présence de ce type de catalyseur, les auteurs ont remarqué que l'oxydation passe préférentiellement par le HMFCA. Les auteurs reportent aussi que le catalyseur a été recyclé trois fois sans perte significative d'activité (90% de FDCA sont formés lors du 3<sup>ème</sup> cycle) et sans lixiviation d'or dans le milieu réactionnel.

Par contre, d'autres études publiées sur l'utilisation des hydrotalcites comme support catalytique dans des réactions d'oxydation prouvent une importante lixiviation du Mg de l'HT dans le milieu réactionnel [170]. Cette instabilité a été confirmée par Zope et *coll.*[171] lors de l'oxydation du HMF (0,16 M) en présence de 1,6%Au/TiO<sub>2</sub> et en remplaçant la base forte (homogène) par une certaine quantité d'HT (base hétérogène). Après 20 h de réaction, l'HMF est converti quantitativement en FDCA (à 90 °C, 3,4 bar d'O<sub>2</sub>, HMF/Au=150) avec un bilan molaire de 95%. Mais l'analyse élémentaire du mélange réactionnel par ICP montre que l'Al<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sont présents dans le mélange avec une concentration d'environ 0,16 M, ce qui correspond à 70% du Mg présent dans l'HT introduite. Noter que, cette quantité de Mg<sup>2+</sup> analysée dans le milieu réactionnel correspond à une lixiviation stœchiométrique du Mg<sup>2+</sup> par



rapport à la concentration du diacide formé ce qui nous laisse penser que l'acide formé complexe le  $Mg^{2+}$ .

### IV. 2. 4) En présence de catalyseur au ruthénium

Les catalyseurs au ruthénium ont été beaucoup moins étudiés. Ils sont moins actifs par rapport aux catalyseurs au platine ou à l'or [149,155]. Ils ont surtout été décrits par le groupe danois de Riisager en milieu aqueux neutre ou en milieu liquide ioniques [172,173,174].

Par exemple, Vinke et *coll.* [149] ont observé qu'un catalyseur Ru/C est peu actif en oxydation du HMF en milieu aqueux alcalin (KOH, pH=9) à 60°C sous 0,2 bar d'O<sub>2</sub> (par rapport un catalyseur Pt/C). Une conversion totale du HMF est atteinte après 6 h de réaction avec le FFCA comme produit majoritaire (~72%). Avec un catalyseur Ru/C en milieu aqueux alcalin fort (NaOH, pH=13) à 50 °C et sous 10 bar d'O<sub>2</sub> et avec un ratio molaire HMF/Ru=10 (3 fois plus de catalyseur que Vinke et *coll.* [149]), la conversion du HMF en produits d'oxydation n'est que de 25% après 4 h [155].

Les catalyseurs au Ru sur supports basiques contenant du Mg ont été trouvés efficaces pour l'oxydation de l'HMF (0,05 M) en FDCA en milieu neutre avec des rendements supérieurs à 95%. Le Tableau 28 regroupe les résultats d'oxydation du HMF en autoclave en présence de catalyseurs à base de Ru(OH)<sub>x</sub> (HMF/Ru=20) à 140 °C et sous 2,5 bar d'O<sub>2</sub> publiés par Gorbanev et *coll.* [172,173] :

**Tableau 28 :** Oxydation du HMF en présence de catalyseurs au Ru(OH)<sub>x</sub> supporté sur solides basiques [172,173].

| Catalyseur                                              | Durée (h) | Conv. HMF (%) | pH <sub>f</sub> | Rendements (%) |     |      | Lixiviation (%) |    |
|---------------------------------------------------------|-----------|---------------|-----------------|----------------|-----|------|-----------------|----|
|                                                         |           |               |                 | HMFCa          | DFF | FDCA | Ru              | Mg |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /HT                                 | 6         | 100           | 7               | 2              | 0   | 98   | 0,013           | 26 |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /MgO                                | 6         | 100           | 10              | 8              | 2   | 86   | 0,015           | 38 |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   | 42        | 100           | 2               | 1              | 2   | 62   | 0.020           | 1  |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /MgO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6         | 100           | 8               | 0              | 0   | 98   | -               | -  |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /Hap                                | 6         | 100           | 3               | 41             | 2   | 57   | -               | -  |
| Ru(OH) <sub>x</sub> /CeO <sub>2</sub>                   | 6         | 100           | 2               | 50             | 24  | 36   | -               | -  |

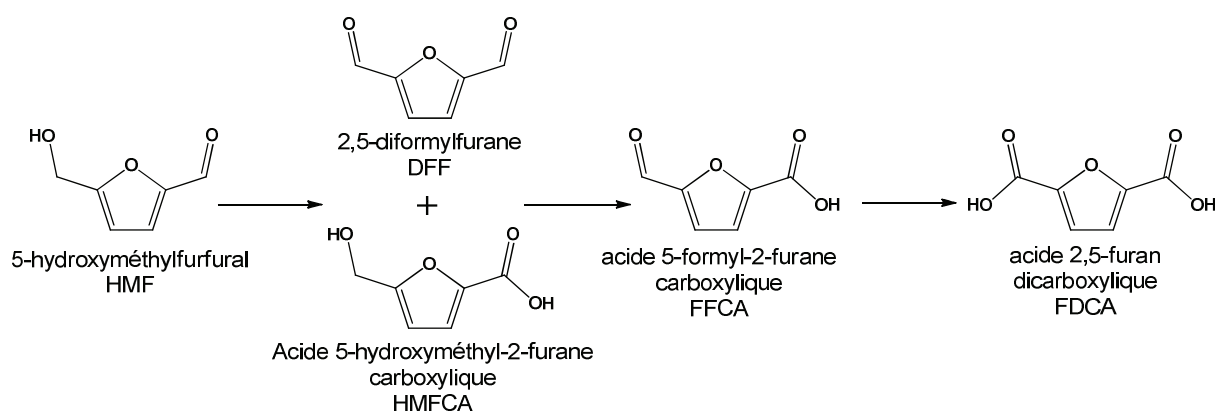
HT : Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>, Hap : Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH).

Les catalyseurs au Ru supportés sur supports basiques contenant du Mg sont les plus actifs. Les intermédiaires de l'oxydation sont à la fois le DFF et le HMFCa qui sont formés avec des vitesses à peu près comparables. L'intermédiaire FFCA n'a pas été détecté. Les analyses ICP des mélanges réactionnels révèlent que le Mg présent dans ces supports est partiellement dissous au cours de la réaction. La quantité de Mg<sup>2+</sup> dissoute correspond à la quantité de FDCA formé dans le cas de MgO et de l'HT (0,06 et 0,04 M). Les mesures du pH du milieu réactionnel à la fin de la réaction (pH<sub>f</sub>) ont montré que la lixiviation du Mg<sup>2+</sup> est

accompagnée d'une augmentation de pH, du fait de la neutralisation des acides formés. Comparé à MgO et HT, le support  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  reste plus stable (1% de  $\text{Mg}^{2+}$  dissous). Le catalyseur  $\text{Ru}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a pu être recyclé quatre fois sans perte significative d'activité ( $0,7\text{-}0,9 \text{ mmol. g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) [173].

#### IV. 2. 5) Mécanismes d'oxydation du HMF en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés

Les réactions d'oxydation d'alcool ou d'aldéhyde en présence de catalyseurs à base de métaux nobles supportés procèdent généralement par déshydrogénation oxydante du groupement hydroxyméthyle. Une étape préalable d'hydratation du groupement carbonyle en gem-diol est nécessaire dans le cas des aldéhydes. La réactivité des fonctions oxygénées (carbonyle et hydroxyméthyle) est influencée par le choix du catalyseur métallique (métal et support), la nature et la quantité de base ajoutée et la température et la pression de dioxygène. Le HMF peut être oxydé en passant par plusieurs intermédiaires, comme indiqué dans le Schéma 33.



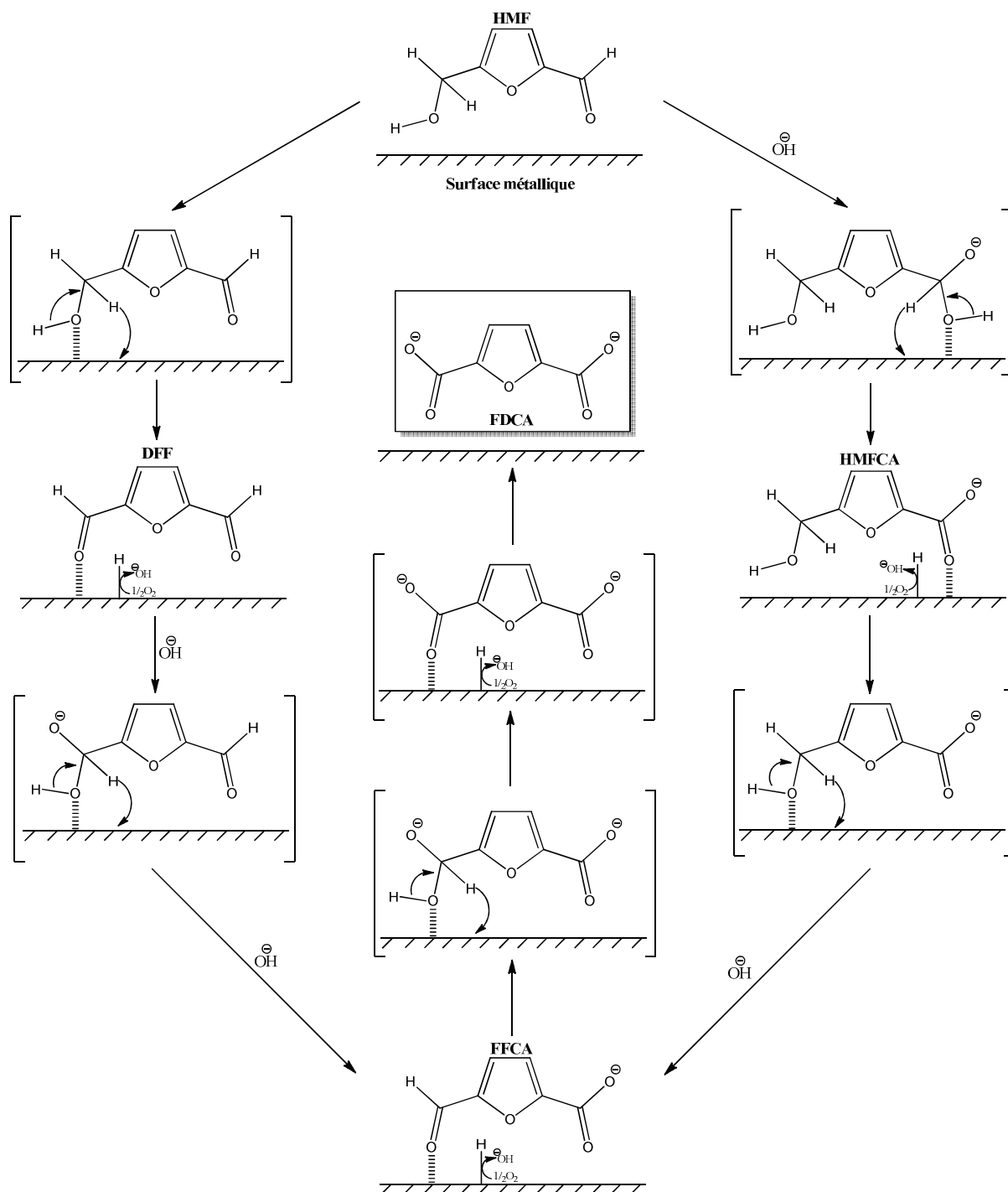
**Schéma 33** : Réaction d'oxydation du HMF en FDCA.

Il est accepté que la fonction alcool est oxydée en acide en passant par la fonction aldéhyde. L'oxydation de la fonction alcool en aldéhyde en présence d'un catalyseur métallique supporté s'effectue généralement en trois étapes :

- adsorption de la fonction alcool sur la surface métallique formant ainsi un alkoxyde métallique [175] ;
- élimination d'un proton en position  $\beta$  ( $\beta$ -élimination) pour former la fonction carbonyle et un hydrure métallique [176] ;
- Oxydation de l'hydrure métallique formé à l'aide de l' $\text{O}_2$  et ainsi régénération de la surface métallique [175].

L'oxydation de la fonction aldéhyde en acide carboxylique procède par la formation d'un intermédiaire comprenant un diol géminale (par addition nucléophile de  $\text{OH}^-$  sur la fonction carbonyle). L'une des fonctions hydroxyle du gem-diol formé s'adsorbe ensuite sur

la surface métallique pour former l'alkoxyde métallique qui conduit finalement à l'acide carboxylique par déshydrogénation ( $\beta$ -élimination d'un proton) [177]. Le Schéma 34 présente les mécanismes d'oxydation du HMF en milieu aqueux alcalin en présence d'un catalyseur métallique.



**Schéma 34 :** Mécanisme réactionnel possible d'oxydation du HMF en FDCA [148,153,177].

Le mécanisme réactionnel proposé suppose que le processus d'oxydation n'est pas initié à partir de la forme hydratée de HMF vu que Vinke et *coll.* [149] ont montré par RMN du proton que le taux d'hydratation du HMF n'excède pas 1% entre 30 et 70 °C et en

conditions alcalines modérées (pH=8-11).

Généralement, il est accepté que dans le cas d'une activation thermique, l'oxydation de la fonction alcool est l'étape déterminante de la réaction d'oxydation du HMF en FDCA [149,162,163]. Cependant, les travaux cités auparavant montrent que la distribution des produits d'oxydation est étroitement liée à la température et la quantité de base ajoutée (pH) si on écarte la nature du métal utilisé et la pression d'O<sub>2</sub> :

- Une température élevée favorise l'oxydation de la fonction hydroxyméthyle dans des conditions douces de pH ( $\text{OH}^-/\text{HMF} < 2 \text{ mol/mol}$ , pH=9-12) pour donner le FFCA comme produit majoritaire de l'oxydation, en passant par le dialdéhyde (DFF) [149] ;
- Une température proche de l'ambiante permet d'oxyder préférentiellement la fonction aldéhyde dans des conditions douces de pH ( $\text{OH}^-/\text{HMF} < 2 \text{ mol/mol}$ , pH=9-12) pour donner le HMFCA comme produit majoritaire de l'oxydation [148] ;
- Quelle que soit la température, en milieu alcalin fort ( $\text{OH}^-/\text{HMF} > 4 \text{ mol/mol}$ , pH>14) le produit majoritaire est le FDCA [155,164].

De nombreux auteurs ont aussi montré que la modification du catalyseur monométallique par addition d'un autre métal (noble ou non) peut promouvoir le processus d'oxydation et améliorer les vitesses d'oxydation. Par exemple, Verdeguer et *coll.* [148] ont montré que la promotion d'un catalyseur Pt/C par le plomb accélère le processus d'oxydation. Ceci a été expliqué par le fait que le Pb permet de positionner l'HMF (par interaction du Pb avec les électrons  $\pi$  du cycle furanique) dans une conformation favorable à la déshydrogénation.

### IV. 2. 6) Intérêt et limitations

Les réactions d'oxydation du HMF en phase aqueuse en présence d'un catalyseur à base de métaux nobles supportés (Pt, Pd, Ru, Au) sont généralement effectuées avec des concentrations allant de 0,5 à 3 %pds et avec des ratios molaires HMF/métal autour de 100. Selon les conditions opératoires choisies (T, quantité et nature de base ajouté, P(O<sub>2</sub>), catalyseur), la distribution des produits d'oxydation peut changer. Généralement, pour convertir quantitativement le HMF en FDCA, il est nécessaire de rajouter une base en quantité au moins stœchiométrique afin de neutraliser les acides formés et éviter ainsi l'empoisonnement de la surface métallique. La modification des catalyseurs métalliques par ajout d'un deuxième métal (Pt-Pb, Au-Pd ou Au-Cu) permet d'améliorer l'activité et la stabilité du catalyseur métallique supporté. Le FDCA formé est alors sous forme dicarboxylate. Afin de le récupérer, une étape de cristallisation (par acidification du milieu jusqu'à un pH<2) est nécessaire.

### Conclusion

L'oxydation sélective du HMF en FDCA a fait l'objet de nombreuses études, surtout les dernières années et plusieurs méthodes ont été décrites. La plupart sont des oxydations par l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) du HMF ou de l'un de ses dérivés (5-alkoxymethylfurfural) en présence de plusieurs types de catalyseurs :

- Les catalyseurs solubles à base de (Co, Mn, Br) qui sont habituellement utilisés pour l'oxydation en milieu acide acétique du *p*-xylène en acide *p*-téréphtalique. Cette méthode a été décrite et brevetée pour l'oxydation du HMF ou des dérivés du HMF (éthers et esters, technologie Avantium) ;
- Les catalyseurs solides à base de métaux nobles supportés (Au, Pt, Ru, Pd) qui ont également démontré leur potentiel pour l'oxydation du HMF en FDCA en phase aqueuse, ou en diméthylfuraote dans le méthanol (catalyseurs à l'Au). Il est très souvent nécessaire de rajouter une base en quantité au moins stœchiométrique pour neutraliser les acides formés et les maintenir sous forme ionique pour éviter les phénomènes d'empoisonnement des catalyseurs métalliques.

## V Conclusion et positionnement de la thèse

Dans le contexte actuel de diminution des ressources pétrolières, la biomasse est considérée comme une alternative renouvelable pour leur substitution dans les domaines des carburants et de la fabrication des produits chimiques. De plus, la transformation chimique des bio-ressources a un impact réduit en termes d'émissions de dioxyde de carbone, comparativement aux procédés industriels dépendants du pétrole.

L'utilisation et la valorisation de la biomasse lignocellulosique en intermédiaires chimiques fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. Cette biomasse riche en hémicellulose est utilisée comme matière première pour la production du furfural. Ce dernier est l'un des rares intermédiaires chimiques produits depuis 1920 à partir de résidus de végétaux via des procédés discontinus peu coûteux mais qui présentent des inconvénients liés à l'emploi de la catalyse homogène acide, la consommation énergétique élevée et les faibles rendements en furfural (30-35%). Aujourd'hui, d'autres procédés catalytiques fonctionnant essentiellement en réacteur fermé ont vu le jour, mais qui restent à l'échelle pilote.

L'objectif de la thèse est le développement d'une voie catalytique de transformation du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique, voie peu étudiée pour accéder au FDCA. Cette transformation est envisagée en deux étapes :

*Hydroxyméthylation du furfural en hydroxyméthylfurfural par le formaldéhyde aqueux en présence d'un solide acide.* Cette réaction est peu étudiée. Son principal verrou est sa faible sélectivité en HMF due aux réactions parallèles mettant en jeu le furfural mais aussi les réactions consécutives de dégradation du HMF (comme la réhydratation). En plus, le formaldéhyde utilisé comme agent hydroxyalkylant est très réactif, se polymérise pour former le paraformaldéhyde mais aussi le trioxane. Pour lever ce verrou, nous avons testé des solides acides aux propriétés physico-chimiques et acides différentes (nature et force acide, hydrophobicité variable). Dans un premier temps, nous avons effectué une étude paramétrique en présence d'une résine acide afin de fixer des conditions standard d'hydroxyméthylation. Ensuite les résultats obtenus sont comparés avec des acides homogènes (minéral et organique) et des zéolithes acides qui présentent des architectures microporeuses et des acidités différentes. Les tests catalytiques seront réalisés en milieu aqueux.

*Oxydation aérobie du 5-hydroxyméthylfurfural en acide 2,5-furane dicarboxylique en milieu aqueux alcalin en présence d'un catalyseur à base de métaux supportés.* Cette transformation a lieu de façon séquentielle en passant par plusieurs intermédiaires. La sélectivité de la réaction dépend de la nature du métal utilisé (Pt, Ru, Au ou bimétalliques) et des conditions opératoires de la réaction (pH, T, P(O<sub>2</sub>)). Les réactions en phase aqueuse sont le plus souvent réalisées avec des solutions aqueuses alcalines très diluées (~1%pds de HMF), dans des conditions relativement douces (<100 °C, <10 bar d'O<sub>2</sub>). La plupart des travaux décrits notent une très forte adsorption de l'acide 5-formyl-2-furane carboxylique (FFCA) à la

surface du catalyseur, ce qui ralentit très fortement la dernière étape d'oxydation en FDCA.

Pour cette étape, nous avons évalué les performances catalytiques des catalyseurs au Pt, Pd et Ru supportés sur charbon,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , préparés par différentes méthodes. Nous avons étudié l'influence de la méthode de préparations, des conditions opératoires de pression d'air, température et pH du milieu aqueux (nature et quantité de base ajoutée), l'effet de l'ajout d'un promoteur et finalement la stabilité des catalyseurs retenus.

## Références

- <sup>7</sup> S. T. Thomsen, H. Spliid, H. Østergård, *Bioresour. Technol.* 154 (2014) 80-86.
- <sup>8</sup> S. Jia, B.J. Cox, X. Guo, Z.C. Zhang, J.G. Ekerdt, *ChemSusChem*. 3 (2010) 1078-1084.
- <sup>9</sup> E. Rubin, *Nature* 454 (2008) 841-845.
- <sup>10</sup> R. A. Sheldon, *Green Chem.* 16 (2014) 950-963.
- <sup>11</sup> F. Cherubini, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 1412-1421.
- <sup>12</sup> R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem*. 4 (2011) 1002-1016.
- <sup>13</sup> V. L. Budarin, P. S. Shuttleworth, J. R. Dodson, A. J. Hunt, B. Lanigan, R. Marriott, K. J. Milkowski, A. J. Wilson, S. W. Breeden, J. Fan, E. H. K. Sin, J. H. Clark, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 471-479
- <sup>14</sup> A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke, *Sustain Renew Energy Rev.* 4 (2000) 1-73.
- <sup>15</sup> R. T. Romano, R. Zhang, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 631-737.
- <sup>16</sup> P. Kumar, D. M. Barrett, M. J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Res.* 48 (2009) 3713-3729.
- <sup>17</sup> A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2411-2502.
- <sup>18</sup> D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. A. Dumesic, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 8075-8098.
- <sup>19</sup> J. Sun, H. Liu, *Green Chem.* 13 (2011) 135-142.
- <sup>20</sup> G.W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* 308 (2005) 1446-1450.
- <sup>21</sup> M. Besson, C. Pinel, P. Gallezot, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1827-1870.
- <sup>22</sup> J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 123 (2007) 59-70.
- <sup>23</sup> T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass Vol. 1* (2004) NREL/TP-510-35523.
- <sup>24</sup> F. W. Lichtenthaler, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 728-737.
- <sup>25</sup> W D. Jong, G. Marcotullio, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* 8 (2010) A69.
- <sup>26</sup> R. Karinen, K. vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem*. 4 (2011)1002-1016.
- <sup>27</sup> SRI Consulting, *Furfural. Chemical Economics Handbook*. 2011.
- <sup>28</sup> A. S. Mamman, J. M. Lee, Y.C. Kim, I. T. Hwang, N. J. Park, Y. K. Hwang, J. S. Chang, J. S. Hwang, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* 2 (2008) 438-454.
- <sup>29</sup> B. Danon, G. Marcotullio, W. De Jong, *Green Chem.* 16 (2014) 39-54.
- <sup>30</sup> T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, O. Theander, *Carbohydr. Res.* 276 (1995) 309-320.
- <sup>31</sup> C. D. Hurd and L. L. Isenhour, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 317-330.
- <sup>32</sup> E. Garrett, B. Dvorchik, *J. Pharm. Sci.* 58 (1969) 813-820.
- <sup>33</sup> K. J. Zeitsch, *The chemistry and technology of furfural and its many by-products Sugar Series Vol. 13*, Elsevier, Netherlands, 2000, pp. 36-73.
- <sup>34</sup> K. Kiminki, R. Kulmala, S. Sipilä, US 1977/4029515.
- <sup>35</sup> K. J. Zeitsch, WO 2000/047569
- <sup>36</sup> C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, P. Rivalier, *Ind. Crops Prod.* 7 (1998) 95-99.
- <sup>37</sup> A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *Appl. Catal. A: Gen.* 285 (2005) 126-131.
- <sup>38</sup> R. Weingarten, G. A. Tompsett, W. C. Conner Jr., G. W. Huber, *J. Catal.* 279 (2011) 174-182.
- <sup>39</sup> I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategui, J. Requies, M. B. Güemez, P. L. Arias, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 7478-7485.
- <sup>40</sup> S. Dutta, S. De, M.I. Alam, M.M. Abu-Omar, B. Saha, *J. Catal.* 288 (2012) 8-15.
- <sup>41</sup> C. Sievers., I Musin, T. Marzioletti, M. B. V. Olarte, P. K. Agrawal, C. W. Jones, *ChemSusChem*. 2 (2009) 665-671.
- <sup>42</sup> J.N. Chheda, Y. Román-Leshkov, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, 9 (2007) 342-350.
- <sup>43</sup> M. J. Campos Molina, R. Mariscal, M. Ojeda, M. López Granados, *Bioresour. Technol.* 126 (2012) 321-327.
- <sup>44</sup> G. Marcotullio, W. de Jong, *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 1291-1293.



- <sup>45</sup> G. Marcotullio, W. D. Jong, *Green Chem.* 12 (2010) 1739-1746.
- <sup>46</sup> J. Lessard, J. F. Morin, J. F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *Top. Catal.* 53 (2010) 1231-1234.
- <sup>47</sup> I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. L. Arias, *Catal. Today* (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.027>.
- <sup>48</sup> Y.-C. Kim, H. S. Lee, *J. Ind. Chem.* 7 (2001) 424-429.
- <sup>49</sup> T. Okuhara, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3641-3666.
- <sup>50</sup> J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem.* 5 (2012) 150-166.
- <sup>51</sup> FDS, V 5.0, 26.10.2012, Sigma-Aldrich.
- <sup>52</sup> G. Dull, *Chem. Ztg.* 19 (1895) 216.
- <sup>53</sup> J. Kiermayer, *Chem. Ztg.* 19 (1895) 1003.
- <sup>54</sup> R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.* 113 (2013) 1499-1597.
- <sup>55</sup> X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Catal. Commun.* 9 (2008) 2244-2249.
- <sup>56</sup> R. L. de Souza, F. Rataboul, N. Essayem, *Challenges* 3 (2012) 2012-232.
- <sup>57</sup> B. F. M. Kuster, H. M. G. Temmink, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 185-191.
- <sup>58</sup> Q. Jing, X. Lü, *Chin. J. Chem. Eng.* 16 (2008) 890-894.
- <sup>59</sup> X. Qi, M. Watanabe, T. M. Aida, R. L. Smith Jr., *Catal. Commun.* 10 (2009) 1771-1775.
- <sup>60</sup> Y. Li, X. Lu, L. Yuan, X. Liu, *Biomass Bioenergy* 33 (2009) 1182-1187.
- <sup>61</sup> T. Deng, X. Cui, Y. Qi, Y. Wang, X. Hou, Y. Zhu, *Chem. Commun.* 48 (2012) 5494-5496.
- <sup>62</sup> J. B. Binder, R. T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 1979-1985.
- <sup>63</sup> F. Wang, A.-W. Shi, X.-X. Qin, C.-L. Liu, W.-S. Dong, *Carbohydr. Res.* 346 (2011) 982-985.
- <sup>64</sup> K.-I. Shimizu, R. Uozumi, A. Satsuma, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1849-1853.
- <sup>65</sup> M. Ohara, A. Takagaki, S. Nishimura, K. Ebitani, *Appl. Catal. A: Gen.* 383 (2010) 149-155.
- <sup>66</sup> K. Lourvanij, G. L. Rorrer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 11-19.
- <sup>67</sup> F. S. Asghari, H. Yoshida, *Carbohydr. Res.* 341 (2006) 2379-2387.
- <sup>68</sup> F. Benvenuti, C. Carlini, P. Patrono, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, M. A. Massucci, P. Galli, *Appl. Catal. A: Gen.* 193 (2000) 147-153.
- <sup>69</sup> A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.* (2009) 6276-6278.
- <sup>70</sup> H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science* 316 (2007) 1597-1600.
- <sup>71</sup> C. Lansalot-Matras, C. Moreau, *Catal. Commun.* 4 (2003) 517-520.
- <sup>72</sup> A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. Frade, C. A. M. Afonso, *Green. Chem.* 13 (2011) 754-793.
- <sup>73</sup> M. Brasholz, K. von Kanel, C. H. Hornung, S. Saubern, J. Tsanaksidis, *Green Chem.* 13 (2011) 1114-1117.
- <sup>74</sup> Q. Zhao, L. Wang, S. Zhao, X. Wang, S. Wang, *Fuel* 90 (2011) 2289-2293.
- <sup>75</sup> C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron, S. Razigade, *Ind Corps Prod.* 3 (1994) 85-90.
- <sup>76</sup> F. Yang, Q. Liu, X. Bai, Y. Du, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 3424-2429.
- <sup>77</sup> J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, M.A. Mellmer, J. A. Dumesic, *Green. Chem.* 15 (2013) 85-90.
- <sup>78</sup> G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Avantium Int. A.V., WO 2007/104514.
- <sup>79</sup> G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Avantium Int. A.V., WO 2007/104515.
- <sup>80</sup> G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Furanix Technologies B.V., US 2009/0131690.
- <sup>81</sup> M. Mascal, US 2009/0234142.
- <sup>82</sup> J. Vyskocil, P. Achermann, AVA-CO<sub>2</sub> Schweiz AG, WO2012/119875.
- <sup>83</sup> C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A* 145 (1996) 211-242.
- <sup>84</sup> M. J. Antal, W. S. L. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.* 199 (1990) 91-109.
- <sup>85</sup> S. Hu, Z. Zhang, J. Song, Y. Zhou, B. Han, *Green Chem.* 11 (2009) 1746-1749.
- <sup>86</sup> R. L. de Souza, D. F. Patrick, C. Feche, D. Cardoso, F. Rataboul, N. Essayem, *Catal. Today* 195 (2012) 114-119.
- <sup>87</sup> J. Lewkowski, *ARKIVOC* (2001) 17-54.

- <sup>88</sup> S. M. Payne, F. M. Kerton, *Green Chem.* 12 (2010) 1648–1653.
- <sup>89</sup> M. Erich, Ciba Limited, US 1965/3184479.
- <sup>90</sup> B. Raecke, B. Blaser, H. Schutt, H. Schirp, W. Stein, Henkel & Cie Gmbh, US 1959/2900386.
- <sup>91</sup> J. van Haveren, S. Thiagarajan, A. T. Morita, Braskem S.A., WO 2013/096998.
- <sup>92</sup> A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8656-8664.
- <sup>93</sup> A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* 22 (1997) 1203-1379.
- <sup>94</sup> S. K. Burgess, J. E. Leisen, B. E. Kraftschik, C. R. Mubarak, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules* 47 (2014) 1383-1391.
- <sup>95</sup> A. Mitiakoudis, A. Gandini, Stamicarbon B.V., EP 1987/0256606.
- <sup>96</sup> L. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937) 96-103.
- <sup>97</sup> M. Bolognini, F. Cavani, L. Del Pozzo, L. Maselli, F. Zaccarelli, B. Bonelli, M. Armandi, E. Garrone, *Appl. Catal. A : Gen.* 272 (2004) 115-124.
- <sup>98</sup> A. de Angelis, P. Ingallina, C. Perego, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1169-1178.
- <sup>99</sup> M. Inoue, T. Sugita, K. Ichikawa, *Bull. Chel. Soc. Jpn.* 51 (1978) 174-178.
- <sup>100</sup> S. J. Penny, R. H. Valentine, Roussel-Uclaf, EP 1992/0547971.
- <sup>101</sup> R. L. Metcalf, A. Hirwe, University of Illinois Foundation, US 1976/3932527.
- <sup>102</sup> P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, J. J. Wise, *J. Catal.* 5 (1966) 81-98.
- <sup>103</sup> P. B. Venuto, P. S. Landis, *J. Catal.* 6 (1966) 237-244.
- <sup>104</sup> M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.* 51 (1989) 113-125.
- <sup>105</sup> M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *J. Catal.* 130 (1991) 138-146.
- <sup>106</sup> A. Corma, H. Garcia, *Top. Catal.* 6 (1998) 127-140.
- <sup>107</sup> M. J. Climent, A. Corma, H. Garcia, S. Iborra, J. Primo, *Appl. Catal. A : Gen.* 130 (1995) 5-12.
- <sup>108</sup> M. H. W. Burgers, H. van. Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 78 (1993) 567-574.
- <sup>109</sup> P. Beltrame, E. Conte, L. Forni, G. Zuretti, *Appl. Catal. A : Gen.* 128 (1995) 143-154
- <sup>110</sup> Y. Kiso, T. Takai, T. Hayashi, Mitsui Petrochemicals Industries LTD., EP1989/0329367.
- <sup>111</sup> O. D. Olsan, Union Carbide Corp., EP1987/0251169.
- <sup>112</sup> A. C. Garade, A. V. Malwadkar, P. S. Niphadkar, R. K. Jha, P. N. Joshi, C. V. Rode, *Catal. Comm.* 44 (2014) 29-34.
- <sup>113</sup> M. Bolognini, F. Cavan, L. D. Pozzo, L. Maselli, F. Zaccarelli, B. Bonelli, M. Armandi, E. Garrone, *Appl. Catal. A: Gen.* 272 (2004) 115-124.
- <sup>114</sup> N. Barthel, A. Finiels, C. Moreau, R. Jacquot, M. Spagnol, *Top catal.* 13 (2000) 269-274.
- <sup>115</sup> C. Moreau, S. Razigade, A. Finiels, F. Fazula, L. Gilbert, Rhône-Poulenc Chimie, WO1996/37452.
- <sup>116</sup> I.G. Iovel, E. Lukevics, *Chem. Heterocy. Comp.* 34 (1998) 1-12.
- <sup>117</sup> Z. Z. bao, Y. S. xin, L. L. Zhong, *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* 4 (1996) 141-145.
- <sup>118</sup> F. Algarra, A. Corma, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal A : Gen.* 128 (1995) 119-126.
- <sup>119</sup> A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, N. Vollandier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2375-2378.
- <sup>120</sup> A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6328-6344.
- <sup>121</sup> A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, *ChemSusChem.* 4 (2011) 1574-1577.
- <sup>122</sup> I. Iovel, Y. Goldberg, M. Shymanska, *J. Mol. Catal.* 57 (1989) 91-103.
- <sup>123</sup> G. Li, N. Li, Z. Wang, C. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong, T. Zhang, *ChemSusChem* 5 (2012) 1958-1966.
- <sup>124</sup> O. Boulet, E. Romane, P. Faugeras, I. Jobelin, F. Laporte, J. Lecomte, C. Moreau, M.-C. Neau, G. Roux, J. Simminger, Agrichimie S.A., FR 1995/2741343.
- <sup>125</sup> O. Boulet, E. Romane, P. Faugeras, I. Jobelin, F. Laporte, J. Lecomte, C. Moreau, M.-C. Neau, G. Roux, J. Simminger, Agrichimie S.A., FR 1995/ 2741344.
- <sup>126</sup> J. Lecomte, A. Finiels, P. Geneste et C. Moreau, *Appl. Catal. A : Gen.* 168 (1998) 235-241.
- <sup>127</sup> J. Lecomte, A. Finiels et C. Moreau, *Ind. Crops Prod.* 19 (1999) 235–241.
- <sup>128</sup> A. Finiels, P. Geneste, J. Lecomte, F. Marichez, C. Moreau et P. Moreau, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 148 (1999) 165–172.

- <sup>129</sup> J. Lecomte, A. Finniels, P. Geneste, C. Moreau, *J. Mol. Catal.* 133 (1998) 283-288.
- <sup>130</sup> M. Toshinari, K. Hirokazu, K. Takenobu, M. Hirohide, Canon Kabushiki Kaisha, US 2008/7411078.
- <sup>131</sup> T. S. Hansen, I. S. Eduardo J. García-Suárez, A. Riisager, *Appl. Catal. A: Gen.* 456 (2013) 44-50.
- <sup>132</sup> W. Partenheimer, V. Grushin, *Adv. Synth. Catal.* 343 (2001) 102-111.
- <sup>133</sup> W. Partenheimer, *Catal. Today* 23 (1995) 69-158.
- <sup>134</sup> A. Saffer, R.S. Barker, Mid Century Corp., US 1958/2833816.
- <sup>135</sup> V. Grushin, E. Manzer, W. Partenheimer, DuPont EI, US 2013/0317191.
- <sup>136</sup> Y. Kie, M. Toshinari, E. Shinji, K. Takeshi, Canon Kabushiki Kaisha US 2012/8242292.
- <sup>137</sup> B. Saha, S. Dutta, M. M. Abu-Omar, *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 79-81.
- <sup>138</sup> A. Sanborn, S. Howard, Archer Daniels Midland Co., WO 2009/076627.
- <sup>139</sup> A. Sanborn, Archer Daniels Midland Co., WO 2010/132740.
- <sup>140</sup> C. M. de Diego, W. P. Schammel, M. A. Dam, G. J. M. Gruter, Furanix Technologies B.V., WO 2011/043660.
- <sup>141</sup> C. M. de Diego, W. P. Schammel, M. A. Dam, G. J. M. Gruter, Furanix Technologies B.V., WO 2011/043661.
- <sup>142</sup> G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Avantium Int. A.V., WO 2007/104514.
- <sup>143</sup> G. J. M. Gruter, F. Dautzenberg, Avantium Int. A.V., WO 2007/104515.
- <sup>144</sup> A. J. J. E. Eerhart, A. P. C. Faaij, M.K. Patel, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 6407-6422.
- <sup>145</sup> B. W. Lew, Atlas Chemical Industries, Inc., US 1967/3326944.
- <sup>146</sup> E. I. Leupold, M. Wiesner, M. Schlingmann, K. Rapp, Hoeschst Aktiengesellschaft, US 1990/4977283.
- <sup>147</sup> N. Merat, P. Verdeguer, L. Rigal, A. Gaset, M. Delmas, Furchim S.A.R.L., FR 1990/2669634.
- <sup>148</sup> P. Verdeguer, N. Merat, A. Gaset, *J. Mol. Catal.* 85 (1993) 327-344.
- <sup>149</sup> P. Vinke, W. van der Poel, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) 385-394.
- <sup>150</sup> D. J. Chadwick, I. A. Cliffe, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 461.
- <sup>151</sup> M. Kröger, U. Prüsse, K.-D. Varlop, *Top. Catal.* 13 (2000) 237-242.
- <sup>152</sup> S. E. Davis, L. R. Houk, E. C. Tamargro, A. K. Datye, R. J. Davis, *Catal. Today* 160 (2011) 55-60.
- <sup>153</sup> S. E. Davis, B N. Zope, R. J. Davis, *Green. Chem.* 14 (2012) 143-174.
- <sup>154</sup> S. E. Davis, A. D. Benavidez, R. W. Gosselink, J. H. Bitter, K. P. Jong, A. K. Datye, R. J. Davis, *J. Mol. Catal. A : Chem.* (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2013.09.013>.
- <sup>155</sup> K. R. Vuyyuru, P. Strasser, *Catal. Today* 195 (2012) 144-154.
- <sup>156</sup> M. A. Lilga, R. T. Hallen, M. J. Gray, *Top Catal.* 53 (2010) 1264-1269.
- <sup>157</sup> M. A. Lilga, R. T. Hallen, J. Hu, J. F. White, M. J. Gray, Battelle Memorial Institute, US 2010/7700788.
- <sup>158</sup> G. Borsotti, F. Digioia, Novamant S.p.A. WO 2012/017052.
- <sup>159</sup> R. Sahu, P.L. Dhepe, *Reac. Kinet. Mech. Cat.* (2014) DOI 10.1007/s11144-014-0689-z.
- <sup>160</sup> B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Catal. Lett.* 144 (2014) 498-506.
- <sup>161</sup> B. Siyo, M. Schneider, J. Radnik, M.-M. Pohl, P. Langer, N. Steinfeldt, *Appl. Catal. A : Gen.* 478 (2014) 107-116.
- <sup>162</sup> Y. Y. Gorbaney, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem.* 2 (2009) 672-675.
- <sup>163</sup> O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem.* 2 (2009) 1138-1144.
- <sup>164</sup> T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Green. Chem.* 13 (2011) 2091-2099.
- <sup>165</sup> S. Albonetti, T. Pasini, A. Lolli, M. Blosi, M. Piccinini, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, F. Cavani, *Catal. Today* 195 (2012) 120-126.

- <sup>166</sup> A. Villa, M. Schiavoni, S. Campisi, G. M. Veith, L. Prati, *ChemSusChem*. 6 (2013) 609-612.
- <sup>167</sup> E. Taarning, I. S. Nielsen, K. Egeblad, R. Madsen, C. H. Christensen, *ChemSusChem*. 2 (2008) 75-78.
- <sup>168</sup> O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *J. catal.* 265 (2009) 109-116.
- <sup>169</sup> N. K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, K. Ebitani, *Green. Chem.* 13 (2011) 824-827.
- <sup>170</sup> M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 366-369.
- <sup>171</sup> B. N. Zope, S. E. Davis, R. J. Davis, *Top Catal.* 55 (2012) 24-32.
- <sup>172</sup> Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, A. Riisager, *Top. Catal.* 54 (2011) 1318-1324.
- <sup>173</sup> Y. Y. Gorbanev, S. Kegnaes, A. Riisager, *Catal. Lett.* 141 (2011) 1752-1760.
- <sup>174</sup> T. Stahlberg, E. Eyjolfssdottir, Y. Y. Gorbanev, I. Sadaba, A. Riisager, *Catal. Lett.* 142 (2012) 1089-1097.
- <sup>175</sup> K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ibitani, K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 10657-10666.
- <sup>176</sup> M. Kotani, T. Koike, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Green. Chem.* 8 (2006) 735-741.
- <sup>177</sup> G. An, H. Ahn, K. A. de Castro, H. Rhee, *Synthesis* 3 (2009) 477-485.



## Chapitre II : Partie expérimentale

### Résumé

Dans ce deuxième chapitre est présenté l'ensemble des catalyseurs avec leurs méthodes de préparation et de caractérisation. Ensuite, les protocoles et les dispositifs expérimentaux sont décrits pour les deux réactions étudiées tout comme les différentes techniques analytiques d'identification et de quantification des réactifs et produits des réactions. Enfin, les différentes formules d'expression des résultats sont données.



## I Matières premières utilisées

La majorité des substrats utilisés sont commerciaux et utilisés en l'état.

**Tableau 29** : Substrats commerciaux utilisés.

| Composé                                  | Fournisseur   | Aspect  | Pureté (%) |
|------------------------------------------|---------------|---------|------------|
| 5-Hydroxyméthylfurfural                  | Interchim     | Solide  | 95         |
| Acide 5-hydroxyméthylfurane carboxylique | ABCR          | Solide  | 98         |
| 2-5-diiformylfurane                      | ABCR          | Solide  | 99         |
| Acide 5-formylfurane carboxylique        | ABCR          | Solide  | 99         |
| Acide 2,5-furane dicarboxylique          | Sigma-Aldrich | Solide  | 97         |
| Furfural                                 | Sigma-Aldrich | Liquide | 98         |
| Alcool furfurylique                      | Sigma-Aldrich | Liquide | 98         |
| Formaldéhyde aqueux                      | Sigma-Aldrich | Liquide | 37         |
| Trioxane                                 | Sigma-Aldrich | Solide  | 98         |
| 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane             | Pennakem      | Solide  | 90         |

## II Catalyseurs hétérogènes : choix et techniques de caractérisations

Le choix des catalyseurs retenus pour l'étude est dicté par le type de la réaction. La réaction d'hydroxyméthylation est souvent réalisée en présence de catalyseurs acides, souvent de types zéolithes ou résines acides (sulfoniques ou carboxyliques). Pour la réaction d'oxydation, l'examen de la littérature a orienté notre choix vers les catalyseurs métalliques supportés.

### II.1 Catalyseurs acides

En se basant sur l'étude bibliographique de la réaction d'hydroxyméthylation du furfural, deux types de catalyseurs hétérogènes ont été choisis :

- les zéolithes acides qui peuvent présenter une acidité modulable et une grande surface externe et une architecture poreuse variée ;
- les résines acides connues pour leur capacité d'échange élevée.



### II. 1. 1) Zéolithes acides

#### II.1.1.1) Zéolithes mères

Les zéolithes acides utilisées ainsi que leurs caractéristiques texturales sont décrites dans le Tableau 30.

**Tableau 30** : Caractéristiques des zéolithes acides utilisées.

| Dénomination<br>(Famille)   | Si/Al | Fournisseur | Structure | Taille des<br>pores<br>(Å) | Surface<br>spécifique BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume<br>μ-poreux <sup>a</sup><br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------|-------|-------------|-----------|----------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| <b>H-ZSM5</b><br>(MFI)      | 29    | IFPEN       | 3D        | 5,3 x 5,6<br>5,1 x 5,6     | 406±13                                                         | 0,141                                                                 |
| <b>H-Mordenite</b><br>(MOR) | 6     | IFPEN       | 2D        | 6,5 x 7,0<br>2,6 x 5,7     | 433±18                                                         | 0,203                                                                 |
| <b>H-Beta</b><br>(BEA)      | 10    | IFPEN       | 3D        | 6,6 x 6,7<br>5,6 x 5,6     | 564±17                                                         | 0,183                                                                 |
| <b>H-Y</b><br>(FAU)         | 24    | IFPEN       | 3D        | 7,4 x 7,4                  | 695±23                                                         | 0,258                                                                 |

\* Calculé par méthode BHJ

Les zéolithes utilisées sont activées par calcination préalable à leur utilisation. La calcination permet de désorber l'eau, d'éliminer toute impureté organique éventuelle, mais aussi de convertir les zéolithes commercialisées sous forme ammonium (Zéo-NH<sub>4</sub>) en forme protonique (Zéo-H<sup>+</sup>). Pour cela, les zéolithes sont placées dans une cellule de calcination en quartz puis la cellule est introduite dans un four cylindrique vertical. Une montée en température progressive, sous air a lieu jusqu'à 100 °C, puis un palier de 1 h afin d'éliminer l'eau adsorbée. La température est ensuite portée à 450 °C à une vitesse de 1°C min<sup>-1</sup>, maintenue pendant 6 h, puis abaissée à la vitesse de 5 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 100 °C, température à laquelle la zéolithe est récupérée et placée dans un dessiccateur ou utilisée immédiatement.

#### II.1.1.2) Désalumination hydrothermale (Steaming)

La composition chimique d'une zéolithe peut être modifiée par diminution du nombre d'atomes d'aluminium présents dans la charpente zéolithique (modification du ratio Si/Al). La désalumination est la voie principale permettant de modifier l'acidité d'une zéolithe vu que le nombre d'aluminium dans le réseau définit le nombre des sites acides. Elle permet aussi de créer un système de pores secondaires bénéfique à la diffusion des réactifs et des produits. Cette modification conditionne à la fois le nombre, la force des sites acides mais aussi le caractère hydrophobe/hydrophile de la zéolithe [178].

La désalumination peut être réalisée selon plusieurs voies, et notamment par traitement hydrothermal [179] qui consiste à traiter la zéolithe sous forme protonique (Zéo-H) ou

ammoniacale (Zéo-NH<sub>4</sub>) à température élevée (> 500°C) en présence de vapeur d'eau.

Les tests de désalumination ont été effectués dans un four cylindrique où une quantité de solide est étalé dans une nacelle.

La procédure était la suivante : augmentation rapide de la température de la zéolithe jusqu'à la température choisie pour le traitement hydrothermique (500, 600 ou 700 °C) sous flux d'azote. Cette augmentation rapide de la température provoque d'une part une dégradation partielle de la charpente zéolithique (diminution de la cristallinité) et sa désalumination ; l'importance de ces effets provoqués par l'eau physiquement adsorbée sur la zéolithe ou encore libérée par déshydroxylation augmente avec la température de réaction. Lorsque la température de traitement est atteinte (temps zéro), la vapeur d'eau est envoyée en mélange avec l'azote sur la zéolithe. La désalumination de la charpente, très rapide pendant les trois premières heures devient par la suite beaucoup plus lente comme il a été montré par Wang et coll. [180]. Le solide récupéré après désalumination hydrothermale est traité par attaque acide afin de dissoudre les résidus (espèces aluminiques) extraits de la charpente zéolithique.

### II. 1. 2) Résines acides

Nous avons choisi de tester une résine acide sulfonée de type Amberlyst 70. Elle est caractérisée par une grande stabilité thermique (jusqu'à 190 °C) et une capacité d'échange élevée (2,55 éq. g<sup>-1</sup>). Elle est composée d'une matrice polymérique macroporeuse avec un diamètre de pores moyen de 22 nm et une surface spécifique de 36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Le Tableau 31 regroupe l'ensemble des caractéristiques de l'Amberlyst A70.

**Tableau 31** : Caractéristique de la résine Amberlyst 70.

|                             |         |                                     |
|-----------------------------|---------|-------------------------------------|
| <b>Capacité d'échange</b>   | 2,55    | mmol H <sup>+</sup> g <sup>-1</sup> |
| <b>Taille de particules</b> | 0,4-0,5 | mm                                  |
| <b>Diamètre de pores</b>    | 22      | nm                                  |
| <b>Surface spécifique</b>   | 36      | m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>      |
| <b>T<sub>max</sub></b>      | 190     | °C                                  |
| <b>P<sub>max</sub></b>      | 3       | bar                                 |

L'Amerlyst 70 est utilisé sans conditionnement préalable.

## II. 2 Catalyseurs métalliques supportés

L'étude bibliographique montre que les principaux catalyseurs utilisés pour l'oxydation du HMF sont à base de métaux nobles supportés et principalement le platine et l'or supportés sur charbons ou sur oxydes types TiO<sub>2</sub> ou ZrO<sub>2</sub>. Nous avons choisi de comparer l'activité des catalyseurs Pt, Pd et Ru supportés sur charbon ou oxydes (TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>) dans

## Chapitre II : Partie expérimentale

des milieux alcalins faibles. Les catalyseurs à l'or n'ont pas été étudiés du fait que ces catalyseurs sont moins stables et nécessitent la présence d'un large excès de base forte comme il a été montré dans l'étude bibliographique.

### II. 2. 1) Supports

Les supports commerciaux utilisés ainsi que leurs propriétés structurales sont décrites dans le Tableau 32.

**Tableau 32 :** Caractéristiques des supports commerciaux utilisés.

| Support                                                      | Réf.       | Fournisseur      | Phase cristalline | Surface Spécifique BET ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Volume poreux ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | Diamètre de pores (nm) |
|--------------------------------------------------------------|------------|------------------|-------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|
| C (poudre)                                                   | L3S        | Ceca             | Amorphe           | $836 \pm 19$                                          | 0,763                                         | 5,79                   |
| C (poudre)                                                   | 3SW        | Ceca             | Amorphe           | $1091 \pm 26$                                         | 0,901                                         | 5,18                   |
| C (grains)                                                   | BGPmx      | Ceca             | Amorphe           | $622 \pm 19$                                          | 0,434                                         | 4,53                   |
| TiO <sub>2</sub> (poudre)                                    | DT51       | Crystal          | Anatase           | $94 \pm 1$                                            | 0,33                                          | 14                     |
| ZrO <sub>2</sub> (poudre)                                    | XZO632/18  | Melcat Chemicals | Monoclinique      | $62 \pm 1$                                            | 0,19                                          | 12                     |
| ZrO <sub>2</sub> -10%La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (poudre) | XZO1526/01 | Melcat Chemicals | Tétraogonale      | $133 \pm 1$                                           | 0,25                                          | 7                      |
| ZrO <sub>2</sub> -8%Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (poudre)   | XZO1523/02 | Melcat Chemicals | Tétraogonale      | $120 \pm 1$                                           | 0,24                                          | 6                      |

Deux types de charbon en poudre ont été testés pour la préparation des catalyseurs métalliques. Les deux charbons (L3S et 3SW) sont mésoporeux (micro/méso~30/70) avec des surfaces spécifiques entre 900 et 1000  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Selon les données fournisseur, les deux charbons sont préparés à partir du bois, le 3SW est un charbon basique (pH=10) alors que le L3S est un charbon neutre qui a subi un lavage supplémentaire afin d'éliminer les traces d'acide résiduelles dues à sa méthode de préparation.

### II. 2. 2) Choix des métaux

La bibliographie montre l'efficacité des catalyseurs à base de métaux nobles seuls ou promus par un deuxième métal pour l'oxydation de l'HMF. Notre choix pour le métal noble s'est porté vers le Pt, Pd et le Ru. Le deuxième métal choisi est le Bi, qui s'est montré capable d'améliorer la stabilité et l'efficacité des catalyseurs au platine ou au palladium lors des réactions d'oxydation des composés oxygénés (sucres, glycérol,...) [181,182].

Le ratio molaire HMF/métal est calculé selon l'équation (2) suivante :

$$HMF/M = \frac{m_{HMF}/M_{HMF}}{m_{\text{métal}}/M_{\text{métal}}} = \frac{n_{HMF}}{n_{\text{métal}}} \quad (2)$$

Le ratio molaire métal<sub>2</sub>/métal<sub>1</sub> est calculé pour les catalyseurs bimétalliques selon l'équation (3) :

$$M_2/M_1 = \frac{m_{\text{métal } 2}/M_{\text{métal } 2}}{m_{\text{métal } 1}/M_{\text{métal } 1}} = \frac{n_{\text{métal } 2}}{n_{\text{métal } 1}} \quad (3)$$

Avec :

- $M_1$  est le métal noble ;
- $M_2$  est le promoteur : Bi.

### II. 2. 3) Méthodes de préparations

Les méthodes de préparation des catalyseurs ont été choisies en se basant sur les modes opératoires développés au sein du laboratoire et sur ceux issus de la bibliographie. Les méthodes de préparations sont choisies de façons à obtenir des nanoparticules métalliques de faible taille (< 5nm) et bien dispersées à la surface du support. Celles-ci permettent d'obtenir des catalyseurs avec une grande surface métallique nécessaire pour avoir une grande réactivité vis-à-vis de l'oxydation du HMF.

#### II.2.3.1) Echange cationique (ech) sur charbon oxydé

Préalablement au dépôt du métal, il est souvent nécessaire d'oxyder le charbon (tamisé entre 40 et 60 µm) afin d'introduire des fonctions oxygénées permettant l'ancrage des espèces métalliques.

##### II.2.3.1.a) Oxydation du charbon L3S ( $C_{L3S_{ox}}$ )

L'oxydation du charbon L3S est réalisée selon le mode opératoire décrit par Korovchenko et coll. [183]. Le charbon L3S (10 g) est mis en suspension dans de l'eau ultra-pure (100 mL) sous agitation mécanique dans un réacteur en verre. La suspension est refroidie jusqu'à 0°C par un bain de glace, puis une solution d'hypochlorite de sodium (NaOCl, 5% en chlore actif) est ajoutée goutte à goutte (200 mL, ~7 gouttes/min) à l'aide d'une ampoule de coulée. Le mélange est alors laissé sous agitation pendant une vingtaine d'heures à température ambiante. Ensuite, l'excès d'ions hypochlorite est neutralisé à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique 1 N (150 mL). Le solide récupéré après filtration est redispersé dans 500 mL d'eau ultra-pure. La solution est agitée manuellement puis filtrée à nouveau. L'opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à neutralité du filtrat et en vérifiant l'absence des ions chlorures (par test de précipitation à l'aide du nitrate d'argent). Enfin le solide

récupéré est séché à l'étuve à 60°C sous vide partiel (50-100 mbar) pendant une nuit.

### *II.2.3.1.b) Dépôt du métal par échange cationique (ech)*

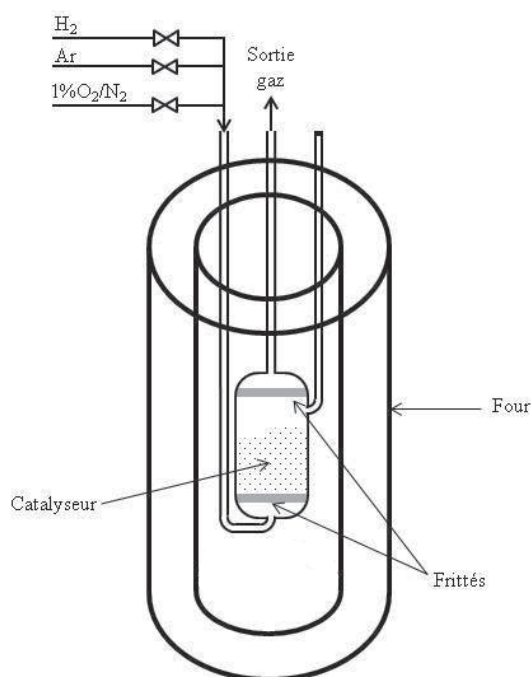
L'échange cationique est réalisé sur le charbon oxydé. Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un système d'agitation, d'une ampoule de coulée et d'un système de bullage d'azote, on disperse 10 g du charbon oxydé dans une solution aqueuse d'ammoniaque à 1 M (120 mL) à température ambiante. Par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse (40 mL) contenant le précurseur métallique  $M(\text{NH}_3)_x\text{Cl}_y$  ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  ou  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ ) préparée de façon à obtenir la charge métallique souhaitée. L'échange sous agitation mécanique et bullage d'azote se poursuit toute la nuit (15 h). Le solide est alors filtré, lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à la neutralité des eaux de lavage, puis séché à 60°C sous vide partiel (50-100 mbar) pendant une nuit.

### *II.2.3.1.c) Réduction*

L'étape de réduction est ensuite effectuée dans une cellule en verre à double fritté (Schéma 35). Une montée en température progressive, sous flux d'hydrogène, a lieu jusqu'à 300 °C, cette température est maintenue le temps nécessaire, puis la cellule est refroidie jusqu'à température ambiante.

Les étapes suivantes sont mises en œuvre :

- purge de la cellule de réduction par balayage d'argon (Ar) ;
- balayage d'hydrogène en ajustant le débit d' $\text{H}_2$  à 2 L h<sup>-1</sup>,
- montée en température à 2 °C min<sup>-1</sup> jusqu'à 300 °C,
- maintien de la température à 300 °C pendant 3 h,
- refroidissement et purge à l'argon.
- passivation à l'aide d'un mélange 1%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ .



**Schéma 35** : Schéma du montage de réduction des précurseurs de catalyseur.

Le catalyseur récupéré est stocké sous atmosphère inerte.

Le Tableau 33 résume l'ensemble des catalyseurs métalliques préparés par échange cationique (ech) sur charbon L3S préalablement oxydé ( $C_{L3S_{Ox}}$ ). Les caractérisations seront plus détaillées lors de la description de leurs performances catalytiques.

**Tableau 33** : Catalyseurs monométalliques préparés par échange cationique sur  $C_{L3S_{Ox}}$ .

| Catalyseur              | Charge métallique <sup>a</sup> (%) | Surface Spécifique BET ( $m^2 g^{-1}$ ) | Volume poreux ( $cm^3 g^{-1}$ ) | Diamètre de pores (nm) | Taille de cristallites <sup>b</sup> (nm) | Taille de particules <sup>c</sup> (nm) | Dispersion <sup>d</sup> (%) |
|-------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| $C_{L3S_{Ox}}$          | -                                  | $852 \pm 5$                             | 0,774                           | 5,10                   | -                                        | -                                      | -                           |
| $Pt_{ech}/C_{L3S_{Ox}}$ | 3,3                                | $790 \pm 19$                            | 0,698                           | 5,62                   | 5                                        | $5,9 \pm 1,4$                          | 5                           |
| $Pt_{ech}/C_{L3S_{Ox}}$ | 5,2                                | -                                       | -                               | -                      | >5                                       | -                                      | -                           |
| $Pd_{ech}/C_{L3S_{Ox}}$ | 3,3                                | -                                       | -                               | -                      | n.d                                      | -                                      | 15                          |
| $Ru_{ech}/C_{L3S_{Ox}}$ | 2,4                                | -                                       | -                               | -                      | n.d                                      | $2,2 \pm 0,6$                          | 13                          |

<sup>a</sup> ICP, <sup>b</sup> DRX, <sup>c</sup> TEM, <sup>d</sup> Chimisorption CO, n.d : non détecté.

### II.2.3.2) Imprégnation en phase liquide (imp) sur charbons

Dans un ballon tricol de 500 mL, 10 g de support (charbon) sont mis en suspension dans 100 mL d'eau ultra pure à température ambiante sous bullage d'azote. Par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse (15 mL) contenant le précurseur métallique ( $H_2PtCl_6$ ,  $RuCl_3$  ou  $K_2PdCl_4$ ) préparée de façon à obtenir la charge métallique souhaitée. L'agitation du milieu réactionnel se poursuit alors pendant 5 h. Puis la suspension est refroidie à une température inférieure à 5°C à l'aide d'un bain de glace. La réduction du métal est réalisée en phase liquide par ajout de 50 mL de

## Chapitre II : Partie expérimentale

formaldéhyde aqueux (37% en poids dans l'eau) goutte à goutte tout en contrôlant la température ( $< 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ensuite une solution aqueuse de KOH (20 mL à 30%pds.) est ajoutée goutte à goutte afin de neutraliser l'acide formique formé. La réduction, sous bullage d'azote et à température ambiante, est poursuivie toute la nuit. Enfin, le catalyseur est filtré, lavé jusqu'à atteindre la neutralité du filtrat puis séché à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans une étuve sous vide partiel (50-100 mbar) ou sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pendant une nuit. Après séchage, le catalyseur est stocké sous atmosphère inerte.

Le Tableau 34 résume l'ensemble des catalyseurs métalliques préparés par imprégnation et réduction en phase liquide sur charbons  $\text{C}_{\text{L3S}}$ ,  $\text{C}_{\text{3SW}}$  et  $\text{C}_{\text{BGPmx}}$  (charbon en grains).

**Tableau 34 :** Catalyseurs monométalliques préparés par imprégnation et réduction en phase liquide sur charbons.

| Catalyseur                                       | Charge métallique <sup>a</sup> (%) | Surface Spécifique BET ( $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ ) | Volume poreux ( $\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ ) | Diamètre de pores (nm) | Taille de cristallites <sup>b</sup> (nm) | Taille de particules <sup>c</sup> (nm) | Dispersion <sup>d</sup> (%) |
|--------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$   | 3,6                                | $788\pm 19$                                           | -                                             | -                      | n.d                                      | $1,9\pm 0,7$                           | 60                          |
| $\text{Pd}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$   | 2,8                                | -                                                     | -                                             | -                      | 10                                       | -                                      | 7                           |
| $\text{Ru}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$   | 3,7                                | $759\pm 18$                                           | -                                             | -                      | n.d                                      | $1,9\pm 0,5$                           | 69                          |
| $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{3SW}}$   | 5,1                                | $930\pm 21$                                           | -                                             | -                      | n.d                                      | $1,9\pm 0,6$                           | 38                          |
| $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$ | 4                                  | $544\pm 17$                                           | -                                             | -                      | 3                                        | -                                      | 41                          |

<sup>a</sup> ICP, <sup>b</sup> DRX, <sup>c</sup> TEM, <sup>d</sup> Chimisorption CO, n.d : non détecté.

### II.2.3.3) Dépôt-précipitation (dp) sur $\text{TiO}_2$ et $\text{ZrO}_2$

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'une agitation mécanique et d'un réfrigérant, 5 g du support ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZrO}_2$ ) sont mis en suspension dans 70 mL d'eau ultra pure. Par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée, on ajoute goutte à goutte une solution aqueuse (20 mL) contenant le précurseur métallique ( $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{RuCl}_3$  ou  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) préparée de façon à obtenir la charge métallique souhaitée. Après 20 min, le pH est ramené à 11 par ajout de KOH broyé. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à  $100^{\circ}\text{C}$  et la température est maintenue pendant 1 h. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le solide est filtré et lavé plusieurs fois jusqu'à atteindre la neutralité du filtrat. Le solide récupéré est ensuite séché à  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  dans une étuve sous vide partiel (50-100 mbar) ou sous atmosphère inerte ( $\text{N}_2$ ) pendant une nuit. Enfin, le catalyseur est réduit sous flux d'hydrogène à  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant trois heures comme décrit dans la section II.2.3.1) Après réduction, le catalyseur est stocké sous atmosphère inerte.

### II.2.3.4) Imprégnation à sec (is) sur $\text{TiO}_2$

Le support est imprégné par une solution aqueuse du sel précurseur ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) contenant la masse de métal désirée et d'un volume correspondant au volume mouillable du



support. La solution aqueuse est ajoutée, goutte à goutte, tout en mélangeant avec une spatule. Une fois la totalité de la solution aqueuse est ajoutée, la pâte obtenue est bien mélangée jusqu'à homogénéisation de la couleur. Ensuite le mélange est séché à 60 °C dans une étuve sous vide partiel (50-100 mbar) pendant une nuit. Enfin, le catalyseur est réduit sous flux d'hydrogène à 300 °C pendant trois heures comme décrit dans la section II.2.3.1) Après réduction, le catalyseur est stocké sous atmosphère inerte.

Le Tableau 35 regroupe l'ensemble des catalyseurs métalliques préparés par dépôt-précipitation sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>.

**Tableau 35 :** Catalyseurs monométalliques préparés par dépôt-précipitation sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>.

| Catalyseur                                                          | Charge métallique <sup>a</sup> (%) | Surface Spécifique BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume poreux (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Diamètre de pores (nm) | Taille de particules <sup>c</sup> (nm) | Dispersion <sup>d</sup> (%) |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| Pt <sub>is</sub> /TiO <sub>2</sub>                                  | 3,4                                | -                                                        | -                                                | -                      | -                                      | -                           |
| Pt <sub>dp</sub> /TiO <sub>2</sub>                                  | 3,6                                | 92±1                                                     | 0,315                                            | 12,65                  | 2,2±0,6                                | 27                          |
| Pt <sub>dp</sub> /ZrO <sub>2</sub>                                  | 3,3                                | 57±1                                                     | 0,186                                            | 10,98                  | 2,0±0,5                                | -                           |
| Pt <sub>dp</sub> /ZrO <sub>2</sub> - La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,1                                | 127±1                                                    | 0,217                                            | 5,44                   | -                                      | -                           |
| Pt <sub>dp</sub> /ZrO <sub>2</sub> - Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2,7                                | 118±1                                                    | 0,237                                            | 6,44                   | -                                      | -                           |

<sup>a</sup> ICP, <sup>b</sup> DRX, <sup>c</sup> TEM, <sup>d</sup> Chimisorption CO.

### II.2.3.5) Préparation de catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques Pt-Bi/support sont préparés à partir des catalyseurs monométalliques Pt/support par réaction d'oxydo-réduction entre la surface du Pt et l'oxyde de bismuth soit *ex-situ* par dépôt de bismuth en présence du glucose comme agent réducteur ou *in-situ* au cours de la réaction d'oxydation en ajoutant une quantité de sel de bismuth (correspondant au ratio Bi/Pt souhaité) et où le HMF joue le rôle de l'agent réducteur.

#### II.2.3.5.a) *Ex-situ (ex)*

Dans un ballon tricol de 500 mL équipé d'une agitation mécanique et d'un système de bullage d'azote, 5 g de catalyseur monométallique (Pt/support) sont mis en suspension dans 300 mL d'eau ultra pure. La suspension est chauffée jusqu'à atteindre une température de 40°C à l'aide d'une plaque chauffante équipée d'un thermocouple et d'un bain d'eau. Après 20 minutes, on ajoute une quantité de glucose (correspondant à un rapport molaire de glucose/Pt de 790) à l'aide d'un entonnoir à solides, puis on laisse agiter pendant 10 min. Ensuite, une solution aqueuse contenant une quantité d'oxynitrate de bismuth BiONO<sub>3</sub> (correspondant au ratio molaire Bi/Pt souhaité) solubilisé dans 3 mL d'une solution de HCl à 1 M est ajoutée goutte à goutte. Après environ 1 h d'agitation, le chauffage est arrêté et le système refroidi. La suspension est neutralisée par ajout d'une solution de NaOH à 0,2 M jusqu'à atteindre un pH supérieur à 9. Enfin, la suspension est filtrée et lavée jusqu'à neutralité du filtrat. Le catalyseur récupéré est séché à 60 °C dans une étuve sous vide partiel



## Chapitre II : Partie expérimentale

(50-100 mbar) ou sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) pendant une nuit. Après séchage, le catalyseur est stocké sous atmosphère inerte.

Le Tableau 36 regroupe l'ensemble des catalyseurs bimétalliques préparés *ex-situ* à partir des catalyseurs monométalliques décrits ci-avant.

**Tableau 36 :** Catalyseurs bimétalliques préparés *ex-situ* par réaction d'oxydo-réduction de la surface de Pt.

| Catalyseur bimétallique                                          | Catalyseur monométallique mis en œuvre      | Ratio molaire Bi/Pt (mol/mol) | Surface Spécifique BET ( $m^2 g^{-1}$ ) | Taille de particules <sup>a</sup> (nm) | Dispersion <sup>b</sup> (%) |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|
| <b>3,6%Pt<sub>imp</sub>-0,9%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>L3S</sub></b>  |                                             | 0,25                          | 780±18                                  | 2,1±0,6                                | 22                          |
| <b>3,6%Pt<sub>imp</sub>-1,9%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>L3S</sub></b>  | <b>3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub></b> | 0,52                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>3,5%Pt<sub>imp</sub>-3,4%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>L3S</sub></b>  |                                             | 0,96                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>5%Pt<sub>imp</sub>-0,4%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub></b>    |                                             | 0,07                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>5%Pt<sub>imp</sub>-0,7%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub></b>    | <b>5,1%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub></b> | 0,13                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub></b>    |                                             | 0,20                          | 935±22                                  | 2,0±0,5                                | 14                          |
| <b>4,5%Pt<sub>imp</sub>-1,65%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub></b> |                                             | 0,36                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>4%Pt<sub>imp</sub>-1,4%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>BGPmx</sub></b>  | <b>4%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>BGPmx</sub></b> | 0,35                          | 615±21                                  | -                                      | -                           |
| <b>3,5%Pt<sub>dp</sub>-0,3%Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub></b>   |                                             | 0,09                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>3,3%Pt<sub>dp</sub>-0,7%Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub></b>   | <b>3,6%Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub></b>  | 0,21                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>3,5%Pt<sub>dp</sub>-1,1%Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub></b>   |                                             | 0,31                          | -                                       | -                                      | -                           |
| <b>3,4%Pt<sub>dp</sub>-1,4%Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub></b>   |                                             | 0,4                           | 93±1                                    | 2,3±0,6                                | -                           |
| <b>2,8%Pt<sub>dp</sub>-0,6%Bi/ZrO<sub>2</sub></b>                | <b>3,3%Pt<sub>dp</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>  | 0,21                          | 56±1                                    | 2,3±0,5                                | -                           |

<sup>a</sup> TEM, <sup>b</sup> Chimisorption CO.

### II.2.3.5.b) In-situ (in)

On met en suspension dans le réacteur une quantité de sel de bismuth ( $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ) correspondant au ratio molaire Bi/Pt souhaité, dans 150 mL d'une solution alcaline ( $Na_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ). Une masse de catalyseur monométallique correspondant à un ratio molaire HMF/Pt de 100 est ensuite ajoutée. Après fermeture du réacteur, la suspension est mise sous agitation et sous atmosphère inerte pendant 1 h. 2 g du HMF sont ensuite ajoutés et le test catalytique est directement démarré en suivant le protocole standard décrit dans la section III. 1. 2). A la fin de la réaction le catalyseur est récupéré par filtration et analysé.

## II. 3 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

### II. 3. 1) Analyse élémentaire (ICP-OES)

L'analyse élémentaire par ICP (Inductively Coupled Plasma) est utilisée afin

d'accéder à la composition chimique des solides catalytiques et de détecter une éventuelle lixiviation des espèces actives en solution au cours d'une réaction catalytique. Dans le cas des catalyseurs, le solide est minéralisé par attaque acide selon un mode opératoire spécifique à chaque métal à doser (Tableau 37).

**Tableau 37 :** Techniques de minéralisation des catalyseurs métalliques.

| Métal             | Technique de minéralisation                                                                                                                                                                                                                                        | Détecteur                               |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Ru</b>         | Attaque en bombe $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ , chauffage 150 °C (12 h)                                                                                                                                                                                  | Spectroscopie d'émission optique (OES)  |
| <b>Pt, Pd, Bi</b> | Attaque en matra $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$ , chauffage 250-300°C                                                                                                                                                                         |                                         |
| <b>Na, Si, Al</b> | Attaque par fusion dans des creusets de Pt-Au avec du tétra borate de Li, chauffage au four jusqu'à 1100°C puis reprise avec HCl à 20 %. Attaque en bécher $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HF}$ ensuite évaporation maxi puis reprise $\text{HNO}_3$ | Spectroscopie d'émission atomique (AES) |

Après minéralisation, l'échantillon est filtré puis le liquide récupéré est injecté (dans l'appareil) sous forme d'aérosol à l'aide d'un vecteur d'argon puis il est vaporisé par une torche plasma où la température est proche de 10000°C. A cette température, tous les éléments (atomes, ions...) sont excités thermiquement et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de lumière sous forme de raies caractéristiques de l'élément à doser. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée, et son intensité comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon), analysé dans les mêmes conditions. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON.

Ces analyses ont permis de doser les différents métaux employés (Ru, Pd, Pt, Bi) ainsi que la composition des zéolithes (Si, Al et Na). Les analyses élémentaires des éléments C, H, N, Cl sont réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS (ISA, UMR-5280).

### **II. 3. 2) Isothermes d'adsorption/désorption d'azote : surface spécifique BET**

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote nous permettent de déterminer les propriétés texturales des catalyseurs utilisés à savoir la surface spécifique BET (qui définit la surface totale par unité de masse accessible aux molécules) la distribution de la taille des pores et le volume poreux.

La surface spécifique des solides est déterminée par adsorption/désorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-196°C). Une désorption de l'échantillon est réalisée au préalable à 350°C et sous vide poussé ( $< 10^{-3}$  Pa) pendant 3 h afin de désorber complètement le solide à analyser (hydrocarbures adsorbés, eau...). Les mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2020 Micrometrics. Les résultats sont interprétés à l'aide de la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller qui repose sur l'équation (4) [184].

$$\frac{P}{V \cdot (P^\circ - P)} = \left( \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \right) \cdot \frac{P}{P^\circ} + \frac{1}{V_m \cdot C} \quad (4)$$

Où :

- $P$  : pression d'adsorption ;
- $C$  : constante ;
- $P^\circ$  : pression de saturation ;
- $V$  : volume de gaz adsorbé ;
- $V_m$  : volume équivalent à une monocouche de gaz adsorbée à la surface du solide.

Les déterminations du coefficient directeur ainsi que de l'ordonnée à l'origine grâce au tracé de  $\frac{P}{V \cdot (P^\circ - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P^\circ}$  permettent d'accéder à la valeur de  $V_m$ . La surface totale du solide (S) est alors déduite en utilisant l'équation (5).

$$S = 4,35 \cdot V_m \text{ (m}^2\text{)} \quad (5)$$

Cette surface rapportée à la masse du solide dégazé utilisée lors de l'analyse est appelée surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ). Elle est exprimée en  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

### II. 3. 3) Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) des poudres est utilisée afin d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide et de déterminer la taille des cristallites de chacune des phases présentes dans l'échantillon.

La mesure consiste à envoyer un faisceau de rayons X (avec une longueur d'onde  $\lambda$  connue selon un angle  $\theta$  sur l'échantillon à analyser. Ces rayons peuvent être diffractés par les plans réticulaires à un angle  $2\theta$  si la loi de Bragg est satisfaite. Les rayons diffractés interfèrent de façon constructive et sont détectés par un détecteur sous forme de pics d'intensité. Cette technique est basée sur la loi de Bragg donnée par l'équation (6).

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (6)$$

Où :

- $\lambda$  : longueur d'onde de la lumière incidente ( $\text{\AA}$ ) ;
- $d_{hkl}$  : distance inter réticulaire ;
- $\theta$  : angle de diffraction (degré) ;
- $n$  : ordre de diffraction des raies.

Le diffractomètre utilisé est un appareillage Bruker Advance D8A25 équipé d'un passeur d'échantillons à 60 positions. Le faisceau de rayons X monochromatiques et

parallèles générés par une anticathode en cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54184 \text{ \AA}$ ) passe par une fente de divergence puis une fente de Soller avant d'irradier l'échantillon. Ce système de fentes est utilisé afin de limiter les divergences du faisceau incident. Le faisceau diffracté passe à son tour par une fente de Soller et une fente de divergence avant d'atteindre un filtre de nickel puis le détecteur (LynxEye, 192 canaux pour une longueur active de  $2,947^\circ$ ). Le filtre de nickel permet d'éliminer la raie  $K\beta$  provenant de l'anticathode en cuivre. Le détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté pour chaque position angulaire. L'enregistrement réalisé (diffractogramme) donne l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction ( $2\theta$ ).

Dans le cas des catalyseurs métalliques supportés, l'estimation de la taille des cristallites (si les raies de diffraction sont identifiables) est faite à l'aide de la formule de Debye-Scherrer donnée par l'équation (7) [185].

$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

Où :

- $d$  : taille moyenne des cristallites ( $\text{\AA}$ ) ;
- $K$  : constante dépendant de la forme des cristaux ;
- $\theta$  : angle de Bragg (degré) ;
- $\beta$  : largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage.

#### II. 3. 4) Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) permet une observation directe des particules métalliques. La distribution en taille de ces particules peut ainsi être établie et la dispersion de la phase métallique peut être calculée.

L'échantillon est mis en suspension dans l'éthanol et dispersé aux ultrasons. Une goutte de cette suspension est disposée sur une grille de cuivre recouvert d'un mince film de carbone. L'ensemble est séché sous une lampe infrarouge. L'analyse est effectuée à l'aide de l'appareil JEOL 2010. Le faisceau d'électrons est produit par chauffage d'un filament de  $\text{LaB}_6$  puis accéléré sous une tension de 200 kV. Ce faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques. Les électrons ayant traversé l'échantillon (faisceau transmis) sont alors focalisés sur un écran fluorescent. Une caméra CCD permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon étudié. L'appareil dispose d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX, Link ISIS d'Oxford Instrument) permettant d'identifier la composition chimique des particules observées.

A partir des clichés exploitables, des histogrammes de distribution de taille de particules sont établis sur une population de 300 à 500 particules.

### II. 3. 5) RMN MAS de $^{27}\text{Al}$ et $^{29}\text{Si}$

La coordinence de l'aluminium dans les zéolithes a été étudiée par spectroscopie MAS RMN de  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Les analyses sont effectuées sur un spectromètre Bruker DSX400 en utilisant une sonde triple résonance H/X-Y de 4 mm. Elles permettent de mettre en évidence les espèces aluminium extra-réseau (sites de Lewis) et d'estimer le ratio atomique Si/Al.

### II. 3. 6) RMN liquide

Les spectres de résonance magnétique du proton ( $^1\text{H}$ ) sont enregistrés à 250 MHz sur un appareil Bruker Avance 250. Les composés à analyser sont solubilisés dans du DMSO deutéré  $d_6$  ( $\delta=2,54$  ppm).

### II. 3. 7) IR-TF

Les spectres référence infrarouge des solides (zéolithes) ont été effectués sur des pastilles composées d'un mélange de solide à analyser dilué dans du KBr déshydraté (environ 3 mg dans 300 mg de KBr). Les spectres sont réalisés sur un appareil Bruker Vector 22 FT-IR spectrometer.

## II. 4 Caractérisations des propriétés acides des zéolithes

### Nombre total de sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par gravimétrie

Le dosage du nombre total de sites acides des catalyseurs (zéolithes) a été réalisé par adsorption d'ammoniac suivie par analyse gravimétrique. L'appareil ATG-ATD utilisé (Setaram 92-12), permet de mesurer les variations de masse des catalyseurs soumis à une rampe de température ou à l'adsorption d'une molécule sonde telle que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ).

Les zéolithes sont préalablement traitées sous hélium à  $450^\circ\text{C}$  pendant 3 heures (avec une montée de température de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ). A l'issue de ce prétraitement, l'adsorption d'ammoniac (mélange 1%  $\text{NH}_3$  dans He) est réalisée à  $100^\circ\text{C}$ . Lorsque la capacité d'adsorption est atteinte, le solide est balayé sous hélium à la même température ( $100^\circ\text{C}$ ) afin d'éliminer l'ammoniac faiblement adsorbé ( $\text{NH}_3$  physisorbé). On peut alors calculer la quantité d'ammoniac chimisorbé et donc accéder au nombre total des sites acides à partir de l'équation (8) :

$$\text{nombre total des sites acides} = \frac{\text{nombre de moles de } \text{NH}_3 \text{ chimisorbés}}{\text{masse du solide désorbé}} (\mu\text{mol.g}^{-1}) \quad (8)$$

## III Protocoles et dispositifs expérimentaux

### III. 1 Réacteurs en mode batch

#### III. 1. 1) Pour l'hydroxyméthylation

##### *III.1.1.1) En ballons*

###### *III.1.1.1.a) Description de l'appareillage*

Les tests d'hydroxyméthylation sont effectués dans un ballon bicol de 25 mL, équipé d'un septum, d'un réfrigérant à eau et d'un barreau aimanté. Le chauffage est assuré par un bain d'huile et la température est régulée à l'aide d'un thermocouple.

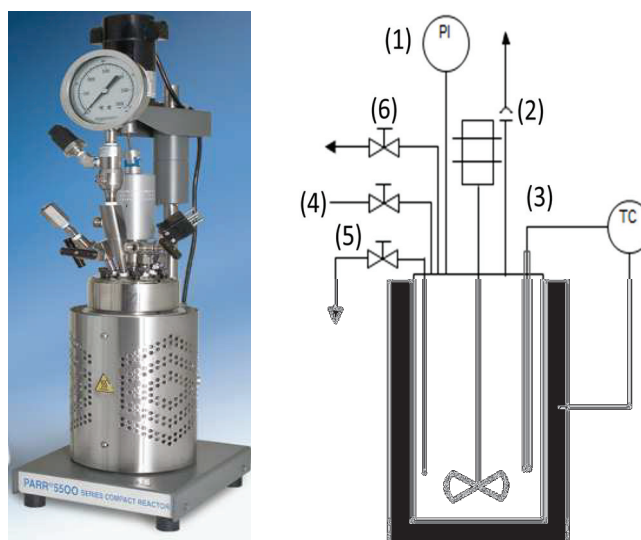
###### *III.1.1.1.b) Mode opératoire*

Dans les conditions standard d'hydroxyméthylation, 10 mL d'une solution aqueuse de formaldéhyde (ou trioxane) sont introduits dans le ballon. On place ensuite 0,5 g du catalyseur, on laisse agiter 2 min puis à l'aide d'une micropipette on ajoute 0,1 mL du substrat. Un premier prélèvement (0,2 mL) est effectué à l'aide d'une seringue de 1 mL puis le ballon est plongé dans le bain d'huile à la température désirée. Au cours de la réaction, des échantillons sont prélevés périodiquement puis analysés par CLHP afin de suivre la cinétique de la réaction. Le mélange réactionnel final est ensuite analysé par GC/MS.

##### *III.1.1.2) En autoclave*

###### *III.1.1.2.a) Description de l'appareil*

Le réacteur employé pour la réalisation des tests d'hydroxyméthylation en batch à  $T > 100$  °C est un réacteur Parr (modèle 5500) en inox, de 100 mL de volume. Il est équipé d'un manomètre (1), d'un disque de rupture (2) et d'une sonde de température (3). Le réacteur est aussi équipé d'une entrée de gaz (4), d'une vanne de prélèvement (5) reliée à un tube plongeant et d'une vanne de purge qui permet d'évacuer la pression résiduelle à la fin de la réaction. La vitesse d'agitation et le chauffage sont contrôlés via un boîtier de régulation (Figure 10).



**Figure 10 :** Réacteur batch employé pour l'hydroxyméthylation du furfural.

### *III.1.1.2.b) Mode opératoire*

Une solution de 50 mL contenant les réactifs (furfural et une source de formaldéhyde) sont introduits à température ambiante dans la cuve avec une masse de catalyseur (0,5-1 g). L'autoclave est ensuite assemblé et fermé par serrage de six vis. Le réacteur est ensuite purgé une fois avec 10 bar d'argon, puis pressurisé sous 20 bar d'argon. Enfin, le système est chauffé sous agitation (1000 tpm) jusqu'à la température désirée. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers.

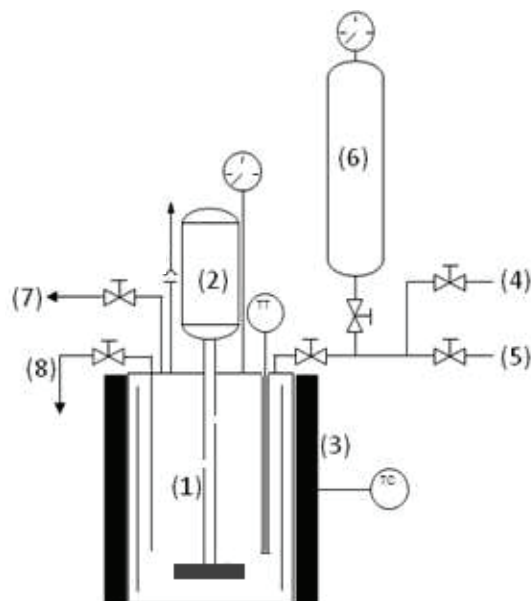
A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante en le plongeant dans un bain d'eau froide. L'autoclave est ensuite purgé de la pression résiduelle. Le milieu réactionnel est centrifugé afin de récupérer le catalyseur de la phase liquide.

### **III. 1. 2) Pour l'oxydation sous pression d'air**

#### ***III.1.2.1) Description de l'appareil***

Les réactions d'oxydation en réacteur batch ont été effectuées dans un autoclave Top Industrie (modèle TOP80) de 300 mL en Hastelloy C22, équipé d'un mobile d'agitation à effet gazeux (1) entraînée par un système de motorisation à couplage magnétique (2). Le chauffage est assuré par un collier chauffant (3) relié à un régulateur PID. Le réacteur est également équipé d'une arrivée d'air (4), d'une arrivée d'argon (5) connectées à un ballast (6) (qui sert comme une réserve d'air) et d'un évent (7) qui permet de balayer le réacteur en fin de réaction. Une vanne de prélèvement (8) permet de récupérer périodiquement un échantillon du mélange réactionnel, via un tube plongeant, ce qui permet de suivre la cinétique de la réaction (Figure 11).





**Figure 11** : Réacteur batch employé pour l'oxydation du HMF.

### ***III.1.2.2) Mode opératoire***

Dans les conditions standard de réaction, le réacteur est chargé avec 150 mL d'une solution aqueuse à 0,1 mM de HMF (2 g à 95%) contenant la quantité de base souhaitée (NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) exprimée en rapport molaire base/HMF, puis une masse de catalyseur correspondant à un rapport molaire HMF/Pt de 100 est introduite (0,5-1 g). L'autoclave est ensuite assemblé et fermé. Le réacteur est purgé deux fois avec 20 bar d'air avant de pressuriser le système à 40 bar d'air, puis le système est chauffé sous agitation (900 tpm) jusqu'à 100 °C. Enfin, le temps 0 du test catalytique correspond au début du chauffage. Des prélèvements de la phase liquide sont soutirés périodiquement.

A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi à température ambiante en le plongeant dans un bain d'eau froide. L'autoclave est ensuite purgé de la pression résiduelle puis désassemblé. Le milieu réactionnel est filtré afin de récupérer le catalyseur usagé.

## **III. 2 Réacteur continu**

### ***III.2.1.1) Description de l'appareil***

Les tests catalytiques en continu sont effectués sur un réacteur à flux continu, fonctionnant sous pression d'air en régime ruisselant.

#### **Principales caractéristiques de l'unité :**

|                                      |   |        |                      |
|--------------------------------------|---|--------|----------------------|
| Volume de la solution d'alimentation | : | 2      | L                    |
| Débit liquide                        | : | 0,1-5  | mL min <sup>-1</sup> |
| Débit de gaz                         | : | 10-200 | mL min <sup>-1</sup> |
| Pression de l'unité                  | : | 80     | bar                  |

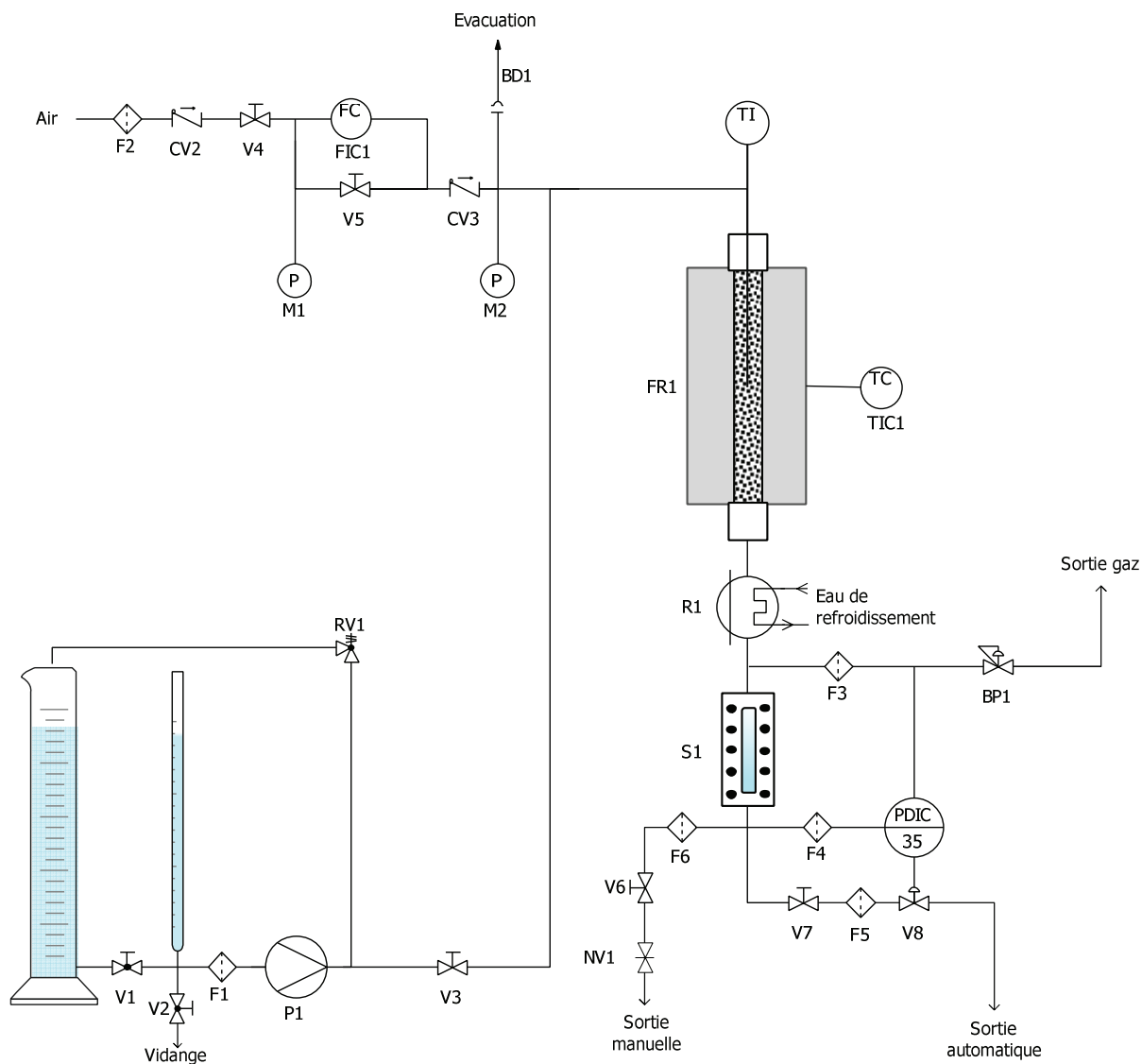


|                                              |   |        |    |
|----------------------------------------------|---|--------|----|
| Température du réacteur                      | : | 50-500 | °C |
| Volume du réacteur                           | : | 12     | mL |
| Volume de catalyseur (zone isotherme)        | : | 4      | mL |
| Dimensions du réacteur (L x d <sub>i</sub> ) | : | 15 x 1 | cm |

**L'unité expérimentale comprend quatre modules principaux (Figure 12) :**

- *L'alimentation du liquide,*
- *Le réacteur,*
- *L'alimentation du gaz,*
- *Le système de stabilisation de la pression et sorties de produits.*

L'ensemble de l'appareillage est contrôlé par un boîtier de régulation fourni par Serv'instrumentation.



**Figure 12 : Flowsheet général du réacteur continu**

### *III.2.1.1.a) Alimentation liquide :*

Ce module de l'unité comporte une réserve liquide (2 L, pression atmosphérique), connectée à un tube gradué qui sert à contrôler le niveau du liquide dans le réservoir mais aussi à vérifier le débit liquide réel. La vanne (V2) est utilisée pour vidanger totalement la réserve du liquide. La pompe CLHP Shimadzu LC6A (P1), protégée par un filtre de 60  $\mu\text{m}$  (F1) en amont et un clapet anti-retour (CV1) en aval, assure un débit du liquide en continu. En cas de surpression, la soupape de sécurité (RV1) s'ouvre permettant le retour du liquide vers la réserve. Enfin, la vanne (V3) permet d'isoler le circuit d'alimentation en liquide du circuit de gaz.

### *III.2.1.1.b) Alimentation du gaz :*

Le circuit du gaz comporte une vanne d'arrêt (V4) placée en aval d'un filtre à 7  $\mu\text{m}$  (F2) et d'un clapet anti-retour (CV2). Les manomètres (M1) et (M2) affichent respectivement la pression à l'entrée du débitmètre massique (FIC1) et la pression dans le réacteur. Pour une montée de pression rapide dans le système, le débitmètre massique (FIC1) peut être by-passé en ouvrant la vanne (V5). Ce module d'entrée de gaz est également protégé par un clapet anti-retour (CV3). En cas de surpression dans le réacteur ( $>145$  bar), le disque de rupture (BD1) cède pour dépressuriser le système.

### *III.2.1.1.c) Réacteur :*

Le réacteur cylindrique en Hastelloy C22, a une hauteur de 15 cm et un diamètre interne de 1 cm. Le lit fixe est composé d'une couche de catalyseur, de granulométrie de préférence comprise entre 0,8 et 1 mm, située entre deux couches de grains de SiC (1,67 mm). Il est fixé entre deux frittés en inox (avec une porosité de 60  $\mu\text{m}$ ) qui permettent de distribuer uniformément le liquide sur le lit catalytique (fritté en entrée du réacteur) et de protéger les équipements en aval du réacteur du bouchage par accumulation du solide. Le réacteur est chauffé à l'aide d'un four (FR1) régulé par un contrôleur de température PID.

### *III.2.1.1.d) Système de stabilisation de la pression et sorties produits :*

En sortie du réacteur, le liquide et le gaz sont refroidis grâce à un réfrigérant à eau (R1) avant d'être séparés dans le séparateur gaz/liquide (S1) haute-pression (0,05 L, 150 bar). La stabilisation de la pression est assurée par un déverseur (BP1) qui assure une pression constante dans l'unité par détente de gaz. Le niveau du liquide dans le séparateur (S1) est contrôlé à l'aide d'une vanne électropneumatique (V8) de la gamme Kammer qui permet d'évacuer automatiquement le liquide. L'ouverture de la vanne électropneumatique (V8) est contrôlée par asservissement du niveau du liquide obtenu par mesure de la pression différentielle dans le séparateur (S1), à l'aide d'un collecteur trois voies (Bailey 3). Si la pression différentielle dans le séparateur est plus grande que la consigne, la vanne (V8)

s'ouvre pour laisser sortir le liquide, ou se ferme dans le cas contraire afin de maintenir le niveau constant du liquide dans le séparateur gaz/liquide. Le système est équipé également d'une sortie manuelle du liquide contrôlée par la vanne (V6).

### ***III.2.1.2) Mode opératoire***

Un test catalytique d'oxydation de l'HMF en réacteur sous flux continu se déroule comme décrit :

Le réacteur est chargé avec un lit catalytique fixé entre deux couches d'inerte (SiC en grains à 1,67 mm) puis installé dans le four (FR1). Ensuite l'étanchéité du système est vérifiée en mettant le réacteur sous pression pendant deux heures. Si la pression ne varie pas, le système est alors considéré comme étanche.

Le réacteur est mis sous pression de travail sous flux d'air et le réservoir est rempli d'eau. Puis la pompe (P1) est mise en route avec un débit soutenu, ce qui va permettre de remplir le séparateur gaz-liquide (S1). Le séparateur (S1) est purgé plusieurs fois afin d'évacuer les bulles d'air présentes dans le système de stabilisation de la pression. Le débit liquide de travail est ensuite appliqué. Une fois le système à l'équilibre, la pompe est arrêtée le temps de vider le réservoir et de le charger avec la solution d'HMF. Enfin, le système de refroidissement (R1) est mis en route et le chauffage est lancé.

Le premier prélèvement est récupéré après 24 heures sous flux (régime transitoire). Le réservoir est alimenté régulièrement et des prélèvements sont effectués périodiquement (trois prélèvements par jour) durant des périodes allant de 200 à 600 heures sous flux pour être analysés par CLHP et COT et éventuellement pour des tests de lixiviation. A la fin de la réaction, la charge d'alimentation est remplacée par l'eau distillée. Au bout de quelques heures le chauffage est arrêté, ainsi que le flux d'air. Le système est enfin dépressurisé et le catalyseur est récupéré pour analyses ultérieures.

## **IV Techniques analytiques et identifications des produits de réactions**

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées afin d'identifier et quantifier les substrats et les produits de conversion. Les échantillons liquides prélevés au cours des tests catalytiques sont préalablement centrifugés et filtrés sur des filtres millipore (en polyfluorure de vinyldène, hydrophile) ayant un diamètre de pores de  $0,45\mu\text{m}$  afin d'éliminer les particules de catalyseur.

### **IV. 1 Nomenclature des produits de conversion**

Afin de faciliter la lecture des parties qui suivent, il est nécessaire de définir la

nomenclature des réactifs et des produits des différentes réactions étudiées.

#### IV. 1. 1) Réaction d'hydroxyméthylation

##### IV.1.1.1.a) Hydroxyméthylation du furfural

Deux sources de formaldéhyde ont été utilisées dans la réaction d'hydroxyméthylation du furfural :

- le formaldéhyde aqueux



Schéma 36 : Réaction d'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde aqueux.

- le trioxane (trimère du formaldéhyde).

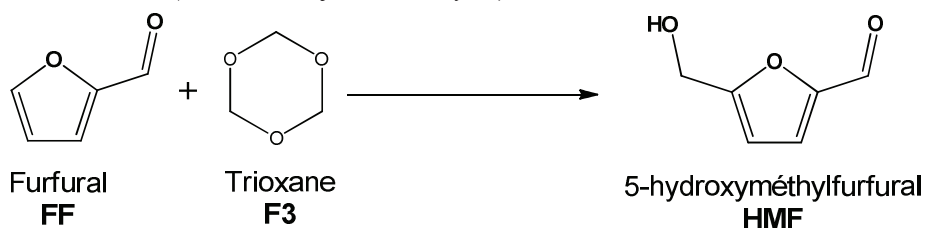


Schéma 37 : Réaction d'hydroxyméthylation du furfural par le trioxane.

#### IV. 1. 2) Réaction d'oxydation du HMF

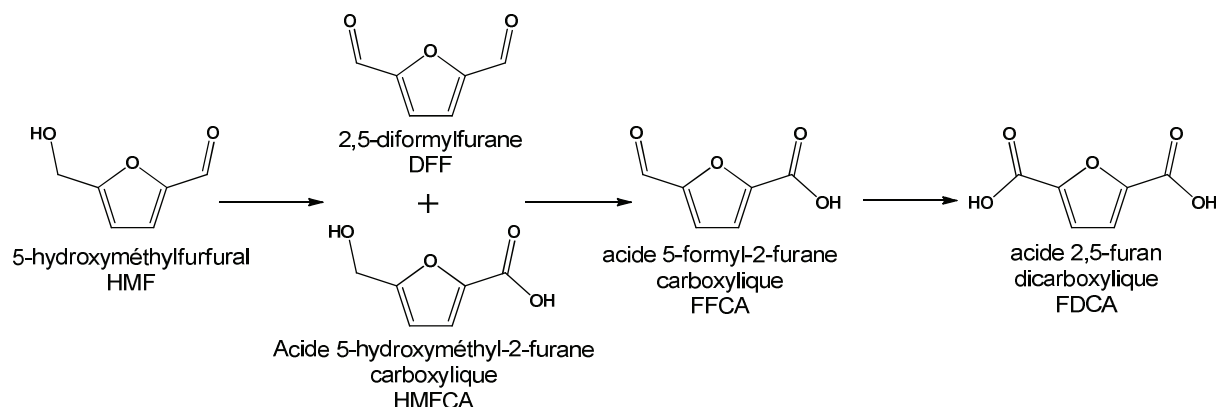


Schéma 38 : Schéma réactionnel de l'oxydation de l'HMF.

## IV. 2 Mesure de pH

Le pH est mesuré pour chaque échantillon afin de suivre son évolution au cours de la réaction catalytique. La mesure du pH a été effectuée sur un pH-mètre M240 MeterLab de la

marque Radiometer Analytical équipé d'une électrode XC161 de la même marque. Avant chaque série de mesure, le pH-mètre est calibré grâce à des solutions tampons de pH 4,00, 7,00 et 12,45.

### IV. 3 Analyse chromatographique en phase gaz couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS)

La technique d'analyse GC-MS a été utilisée comme technique complémentaire afin d'identifier les produits de conversion présents en milieu aqueux. Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre GS-MS Shimadzu QP2010S, en présence d'une colonne Stabilwax-DA (30 m x 0,25 mm x 0,25  $\mu$ m) avec l'hélium comme gaz vecteur. Selon les produits à doser, plusieurs méthodes ont été utilisées.

### IV. 4 Analyse chromatographique en phase liquide haute performance (CLHP)

La quantification des produits en phase liquide est réalisée sur une chaîne CLHP munie d'une pompe (Shimadzu LC10AD) assurant un débit de 0,6 mL min<sup>-1</sup> et d'un four (Shimadzu CTO-10ASvp) qui permet de maintenir la colonne à une température donnée. La détection des produits est assurée par deux types de détecteur, un détecteur à barrette de diodes (PDA, Shimadzu SPD-M20A) en série avec un réfractomètre différentiel (RID, Shimadzu 10A).

Les échantillons à doser sont dilués 10 à 20 fois (en fonction de la concentration de départ). La quantification des différents composés se fait par la méthode de l'étalonnage externe en déterminant le coefficient de réponse propre à chaque composé (Equation (9)).

$$A = K \cdot C \quad (9)$$

Où :

- *A* : aire du composé à la concentration molaire donnée
- *K* : coefficient de réponse du composé
- *C* : concentration molaire du composé (mol. L<sup>-1</sup>)

En fonction des composés à doser, différentes colonnes ont été utilisées. Le Tableau 38 regroupe les différentes conditions analytiques utilisées en fonctions des composés à doser.

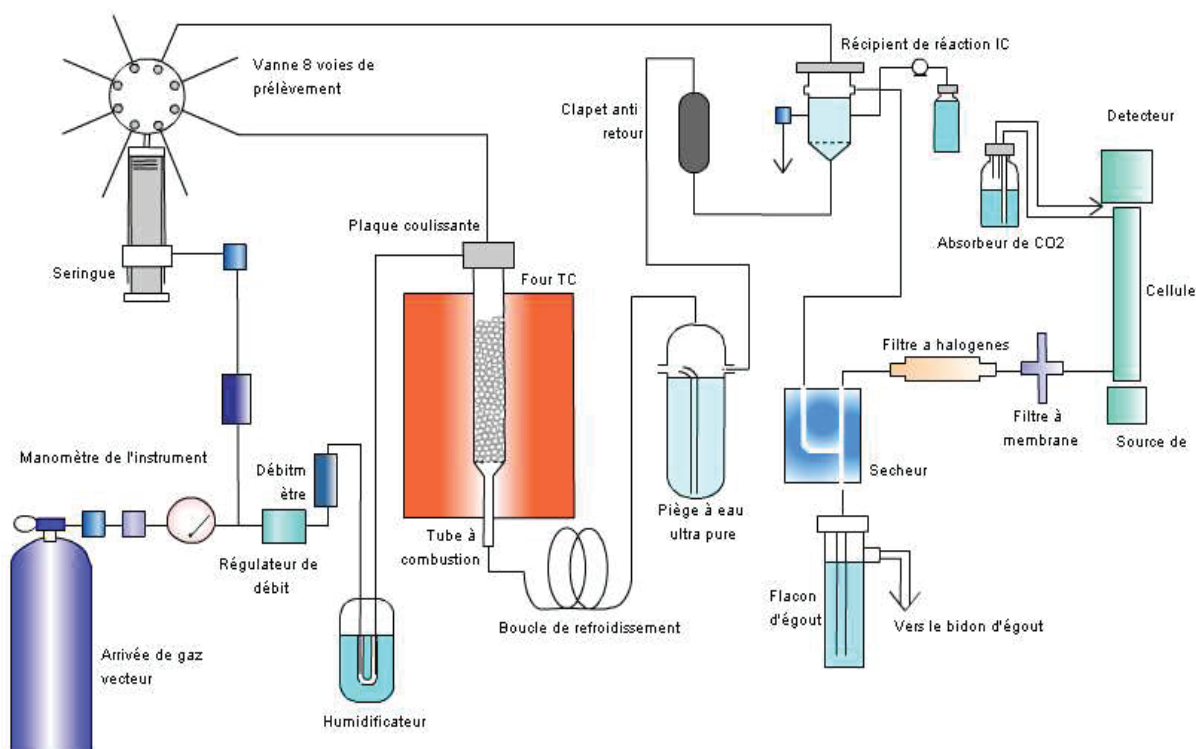
**Tableau 38** : Conditions analytiques utilisées pour quantifier les différents produits de conversion.

| Composé              | Colonne                    | Température de la colonne | Eluant                                  | Détecteur |
|----------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|-----------|
| HMF, DFF, FFCA, FDCA | ICE-Coragel 107H           | 65 °C                     | Eau ultra-pure acidifiée                | RID       |
| HMFA                 |                            |                           | (10 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | PDA       |
| FF, HMF, F, F3       | ICE-Coragel 87C            | 70 °C                     | Eau ultra-pure                          | RID       |
| AF, BHMF, F          | Rezex RCM Ca <sup>2+</sup> | 40 °C                     | Eau ultra-pure                          | RID       |

#### IV. 5 Analyse du carbone organique total

La mesure du carbone organique total (COT) en solution a été réalisée sur un analyseur TOC-V<sub>CSH</sub> de la marque Shimadzu équipé d'un passeur automatique d'échantillons ASI-V. Cette analyse est utilisée dans le but de vérifier si tous les produits présents en phase liquide sont correctement dosés par comparaison avec les bilans molaires calculés par CLHP.

La mesure du COT se fait par mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). De l'acide chlorhydrique (1 N) est ajouté à l'échantillon sous bullage d'air. Le carbone sous forme inorganique (CI) est transformé en CO<sub>2</sub> qui est évacué. Le carbone restant dans le volume prélevé correspond alors au COT. Ensuite l'échantillon est injecté dans un four à 720 °C contenant un lit catalytique de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où le carbone organique est transformé en CO<sub>2</sub> par combustion sous balayage d'air. L'air chargé en CO<sub>2</sub> est évacué du four, refroidi puis asséché. La quantité de CO<sub>2</sub> est alors quantifiée à l'aide d'un détecteur infrarouge. Il est alors possible de déterminer la concentration en COT de la solution injectée (en ppm) à l'aide d'un étalonnage externe qui permet de calculer la quantité de COT en fonction de l'aire de pic obtenue. En général, deux mesures sont effectuées et la moyenne est retenue. Le **Schéma 39** représente le schéma de fonctionnement de l'analyseur COT Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub> :



**Schéma 39 :** Schéma de fonctionnement de l'analyseur COT Shimadzu TOC-V<sub>CSH</sub>.

A partir de la valeur de COT (en ppm de carbone) obtenue, on calcule un bilan molaire équivalent en carbone à l'aide de l'équation (10) où  $M(C)$  correspond à la masse molaire du carbone :

$$BM_{COT} = \frac{[COT]_{mesuré} \times \text{Facteur dilution}}{6 \times M(C)} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)} \quad (10)$$

A noter que cette relation est correcte dans la mesure où l'ensemble des produits formés au cours de la réaction possèdent six carbones.

## V Expressions des résultats

Après avoir déterminé les concentrations des réactifs et produits en phase liquide par CLHP et mesure du COT, il s'agit maintenant d'exprimer les résultats.

Le taux de conversion de la réaction à un instant  $t$  est défini par l'équation (11) :

$$C_{substrat}(t) = \frac{[substrat]_0 - [substrat]_t}{[substrat]_0} \times 100 \text{ (}\%) \quad (11)$$

Où  $[substrat]$  est la concentration du substrat utilisé en  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Le rendement molaire à l'instant  $t$  en un produit  $i$  dosé par CLHP est exprimé par l'équation (12) :

$$R_i(t) = \frac{[produit]_t^i}{[substrat]_0} \times 100 (\%) \quad (12)$$

La sélectivité globale en produit i à un instant t est calculée à partir de l'équation (13) :

$$S_i(t) = \frac{[produit]_t^i}{[substrat]_0 - [substrat]_t} \times 100 (\%) \quad (13)$$

Où la concentration d'un produit i à l'instant t est rapportée à la différence entre les concentrations initiales et résiduelles de substrat, c'est-à-dire à la quantité de substrat convertie.

La comparaison de la somme des rendements des produits détectés et du taux de conversion permet de déterminer si tous les produits de la réaction ont été détectés. S'il y a un écart entre ces deux paramètres, il existe des produits inconnus non analysés et cet écart constitue le manque au bilan de la réaction.

Enfin, l'analyse du COT permet de quantifier le bilan du carbone organique en solution à un instant t :

$$BC(t) = \frac{[COT]_t}{[COT]_0} \times 100 (\%)$$



## Références

---

- <sup>178</sup> N. Y. Chen, *J. Phys. Chem* 80 (1976) 60-64.
- <sup>179</sup> J. Kornatowski, W. H. Baur, G. Pieper, M. Rozwadowski, M. Schmitz, A. Clichowlas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 1339-1343.
- <sup>180</sup> Q.L. Wang, G. Giannetto, M. Torrealba, G. Perot, C. Kappenstein, M. Guisnet, *J. Catal.* 130 (1991) 459-460.
- <sup>181</sup> P. Gallezot, *Catal. Today* 121 (2007) 76-91.
- <sup>182</sup> R. Garcia, M. Besson, P. Gallezot, *Appl. Catal. A : Gen.* 127 (1995) 165-176.
- <sup>183</sup> P. Korovchenko, C. Donze, P. Gallezot, M. Besson, *Catal. Today* 121 (2007) 13-21.
- <sup>184</sup> S. Brunaur, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- <sup>185</sup> R. Jenkins, R. L. Snyder, *X-Ray Powder Diffractometry*, éd. Wiley -Interscience, New York, 1996, pp 89-91.

## Chapitre III : Hydroxyméthylation du furfural

### Résumé

Dans ce chapitre sont présentés les essais catalytiques d'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde ou sa forme polymérisée, le trioxane, en présence d'un catalyseur acide. Nous avons testé trois familles de catalyseurs :

- *L'Amberlyst 70 qui est une résine acide stable à températures élevées et présentant une capacité d'échange importante ;*
- *Les acides homogènes (inorganiques et organiques), utilisés en quantités correspondant à la capacité d'échange de l'Amberlyst 70 afin de valider l'apport de la catalyse hétérogène ;*
- *Les zéolithes acides connues pour leurs utilisations en réactions d'alkylation ou d'hydroxyalkylation.*



## **Introduction**

L'étude bibliographique exposée dans la 3<sup>ème</sup> partie du chapitre bibliographique nous a permis de mettre en évidence plusieurs points intéressants concernant la réaction d'hydroxyalkylation du furfural par le formaldéhyde en présence de catalyseurs acides. En effet, dans la majeure partie des cas étudiés [116-129] le produit primaire d'hydroxyméthylation est rarement le produit majoritaire. Du fait de sa réactivité dans les conditions de la réaction, il subit des réactions successives/parallèles mettant en jeu les fonctions carbonylées. De plus, les solides acides étudiés semblent se désactiver rapidement au cours de l'hydroxyméthylation.

Néanmoins, il nous est paru intéressant d'étudier les différents paramètres qui peuvent influencer les performances catalytiques, dans l'optique de définir les conditions expérimentales permettant d'obtenir le HMF à un rendement et une sélectivité élevés.

## **I Hydroxyméthylation du furfural en présence de résines acides**

L'influence des principaux paramètres de la réaction a été étudiée en présence de la résine acide sulfonée, l'Amberlyst 70 (A70), utilisée comme catalyseur hétérogène thermiquement stable ( $T_{\max}=190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et qui présente une capacité d'échange importante ( $2,55\text{ mmol H}^{+}\text{ g}^{-1}$ ). Les divers paramètres expérimentaux à savoir : la température, la quantité de catalyseur, le ratio molaire formaldéhyde/furfural (F/FF) ont été étudiés en utilisant le formaldéhyde aqueux commercial (à 37%pds, stabilisé par 10% de méthanol).

### **I. 1 Conditions expérimentales**

Les conditions expérimentales décrites ci-après seront considérées, dans ce chapitre, comme les conditions 'standard' de la réaction. Nous avons essayé alors, et dans la mesure du possible, de ne faire varier qu'un seul paramètre expérimental à la fois.

Les premiers tests catalytiques sont réalisés dans les conditions opératoires suivantes :

Dans un ballon bicol de 25 mL, équipé d'un réfrigérant à eau, d'un septum et d'un barreau magnétique, on place une quantité de catalyseur (0,25 - 1 g). On introduit ensuite le formaldéhyde aqueux (10 mL à 37%pds) et une quantité de furfural (0,05 mL – 0,4 mL). Le bain d'huile, préchauffé à la température de réaction est alors mis en place, ainsi que l'agitation magnétique (600 rpm) : c'est le temps zéro de la réaction. Des échantillons du milieu réactionnel sont prélevés périodiquement, dilués (jusqu'à 20 fois) puis analysés par HPLC/RID et GC/MS.

### I. 2 Influence de l'ordre d'introduction des réactifs

Le premier facteur que nous avons étudié est l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel. En effet, il a été mis en évidence par Lecomte et *coll.* [126] que ce facteur influençait les performances de l'hydroxyméthylation de l'alcool furfurylique par le formaldéhyde aqueux. Ils ont montré que la réaction n'est pas sélective en 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) quand l'alcool furfurylique (AF) est introduit en premier sur la zéolithe H-MOR (Si/Al=49) et moins sélective dans le cas où les deux réactifs (alcool furfurylique et formaldéhyde) sont introduits simultanément. La baisse de sélectivité a été expliquée par la réaction de résinification du substrat qui a lieu sur la surface du catalyseur [126].

Afin d'évaluer l'influence de ce facteur sur l'hydroxyméthylation du furfural, nous avons testé les différentes possibilités d'introduction des réactifs. Les conversions du furfural, et les sélectivités en HMF obtenues en utilisant les différents modes d'addition de réactifs sont présentées dans le Tableau 39.

**Tableau 39 :** Influence de l'ordre d'introduction des réactifs sur l'hydroxyméthylation du furfural en présence de l'Amberlyst 70 après 6 h de réaction.

| Ordre d'introduction      | Conv. FF (%) | Sél. HMF (%) |
|---------------------------|--------------|--------------|
| <b>F en premier</b>       | 40           | 59           |
| <b>FF en premier</b>      | 48           | 49           |
| <b>F+FF simultanément</b> | 61           | 50           |

$T=90^{\circ}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  (13,3 M) ;  $V(FF)=0,1\text{ mL}$  (0,1 M) ;  $m(\text{Amberlyst } 70)=0,5\text{ g}$

**F en premier :** Le furfural est ajouté sur le catalyseur (Amberlyst 70) en suspension dans la solution aqueuse de formaldéhyde, à  $90^{\circ}\text{C}$  ;

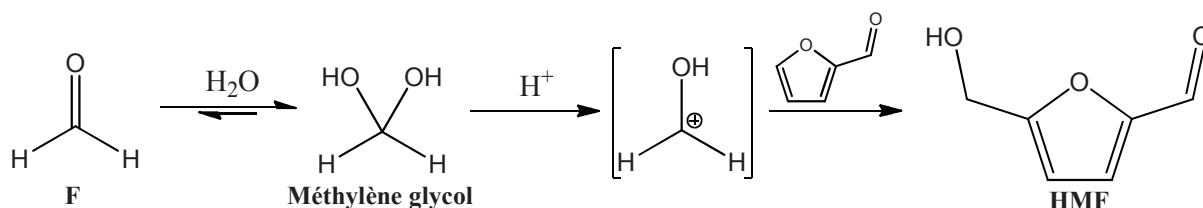
**FF en premier :** Le formaldéhyde est additionné sur le mélange catalyseur+furfural, à  $90^{\circ}\text{C}$  ;

**F+FF simultanément :** Le formaldéhyde et le furfural sont introduits simultanément sur le catalyseur à  $20^{\circ}\text{C}$  puis le ballon est plongé dans le bain de d'huile à température ambiante.

De ces trois tests catalytiques, nous pouvons retenir un résultat important : dans le cas du furfural et en présence de l'Amberlyst 70, il n'y a pas de limitations significatives dans l'ordre d'addition des réactifs. L'insensibilité de l'Amberlyst 70 à l'ordre d'introduction des réactifs peut être due à sa macroporosité (diamètre moyen des pores 22 nm) comparée à la Mordenite (microporeuse) utilisée dans les travaux de Lecomte et *coll.* [127]. L'introduction de l'alcool furfurylique en premier semble bloquer l'accès aux sites acides de la zéolithe (microporeuse) qui permettent l'activation du formaldéhyde par protonation. On retient donc le mode simultané d'introduction pour la suite de l'étude.

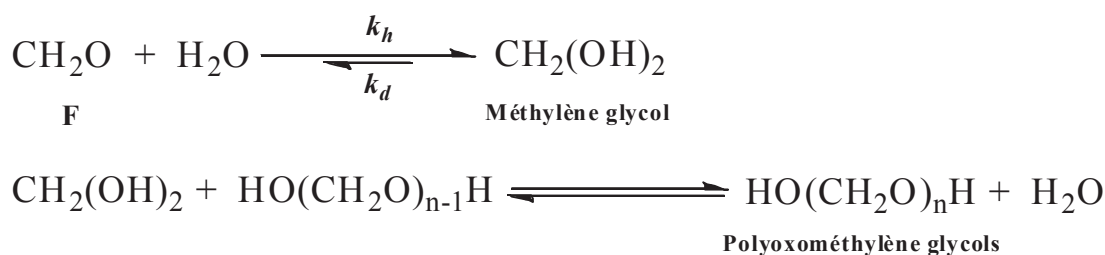
### I. 3 Influence du ratio molaire F/FF

La réaction d'hydroxyméthylation du furfural s'initie par la formation de l'espèce électrophile par protonation du formaldéhyde. Le carbocation ainsi formé initie la substitution électrophile, de préférence sur la position 5 du furfural et conduit à la formation du HMF (Schéma 43).



**Schéma 40 :** Etape d'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde.

En solution aqueuse, le formaldéhyde est présent majoritairement (99%) sous forme hydratée (méthylène glycol) et de mélange d'oligomères du méthylène glycol comme il a été montré par Winkelman et *coll.* [186].



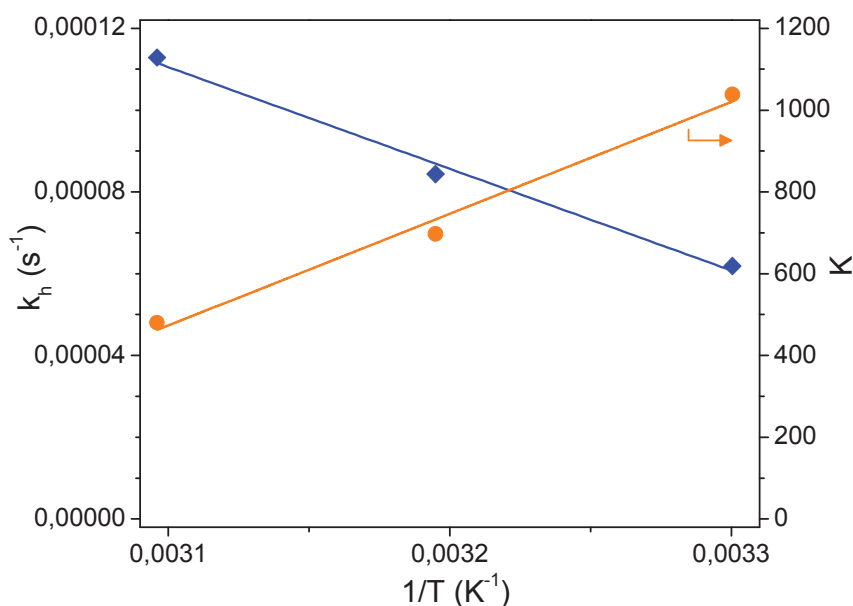
**Schéma 41 :** Réactions d'hydratation et de polymérisation du formaldéhyde.

Winkelman et *coll.* [186] ont mesuré les constantes d'hydratation /déshydratation du formaldéhyde dans un absorbeur industriel à des températures comprises entre 20 et 60 °C et pH entre 5 et 7. Ces mesures ont permis d'établir une corrélation entre la constante d'équilibre chimique d'hydratation du formaldéhyde  $K$  donnée dans l'équation (14) et dont les valeurs calculées entre 30 et 50 °C sont représentées dans la Figure 13.

$$K = \frac{k_h}{k_d} = \exp\left(\frac{3769}{T} - 5,494\right) \quad (14)$$

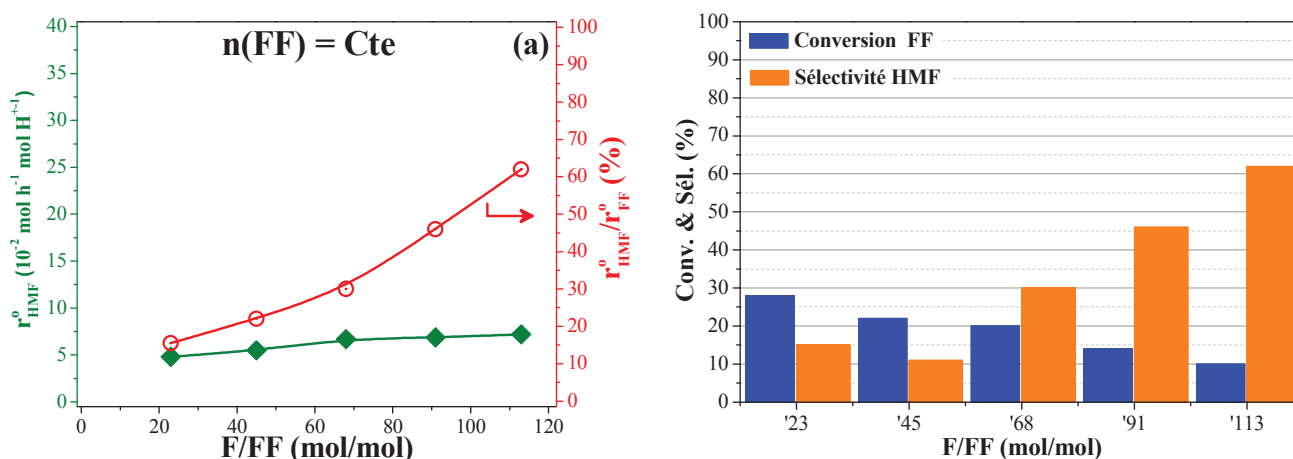
Avec :

- $k_h$ , constante d'hydratation du formaldéhyde exprimée en  $s^{-1}$  ;
- $k_d$ , constante de déshydratation du formaldéhyde exprimée en  $s^{-1}$  ;
- $T$ , température du mélange exprimée en  $K$ .



**Figure 13 :** Courbe d'Arrhenius de la constante d'hydratation  $k_h$  vs courbe de Van't Hoff de la constante d'équilibre chimique de l'hydratation du formaldéhyde  $K$ .

En général, les réactions d'hydroxyalkylation nécessitent la présence d'un excès important de l'agent hydroxyalkylant (dans notre cas le formaldéhyde) afin de favoriser la substitution électrophile sur le noyau aromatique [126] et ainsi l'obtention du monomère recherché. Pour étudier l'influence du rapport molaire F/FF, on a effectué une série de tests catalytiques en présence de l'Amberlyst 70 à 90°C. On a fixé le nombre de moles de furfural (1 mmol) introduit et on a fait varier le nombre de moles de formaldéhyde (23-113 mmol) en diluant la solution aqueuse commercial (formaldéhyde à 37%) avec de l'eau pour obtenir un volume total de 10 mL. La Figure 14 présente les résultats obtenus exprimés en vitesses initiales de disparition du FF ( $r_{FF}^0$ ) et de formation du HMF ( $r_{HMF}^0$ ).



**Figure 14 :** Influence du ratio molaire F/FF sur (a) les vitesses initiales de disparition du FF ( $r_{FF}^0$ ) et de formation du HMF ( $r_{HMF}^0$ ) et (b) les performances catalytiques après 1 h.

90 °C ;  $m(A70) = 0,5 \text{ g}$  ; 1 h.

Cette série de tests (Figure 14a) montre que la vitesse initiale d'apparition du HMF en faisant varier le nombre de moles du formaldéhyde dans milieu reste relativement constante.

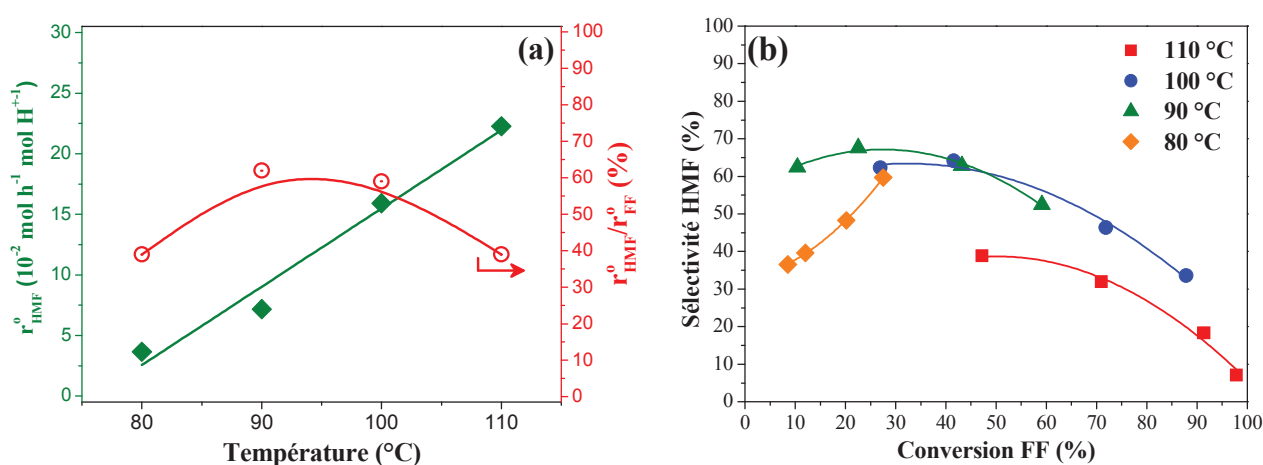
Cependant, le rapport  $r_{HMF}^0/r_{FF}^0$  est directement proportionnel au ratio molaire F/FF et un grand excès en formaldéhyde ( $F/FF > 100$ ) est nécessaire pour atteindre une sélectivité élevée en HMF (jusqu'à 62% après 1 h de réaction, Figure 14b).

Pour la suite de l'étude nous avons choisi de travailler avec une concentration en furfural de 0,1 M avec un ratio molaire F/FF de 113 permettant d'atteindre une sélectivité en HMF d'environ 62% après 1 h de réaction.

#### I. 4 Influence de la température de la réaction

Généralement, la température de réaction est un paramètre de première importance pour produire sélectivement les produits désirés. D'après la littérature, pour l'hydroxyalkylation des composés furaniques, il paraît nécessaire de travailler à des températures modérées ( $<90^\circ\text{C}$ ) afin de limiter les réactions secondaires (successives et/ou parallèles). L'emploi de températures modérées pourrait aussi s'expliquer par l'instabilité de l'agent hydroxyalkylant (formaldéhyde) en présence d'un catalyseur acide et sous l'effet de la température.

Afin d'étudier l'influence de la température de la réaction sur l'activité de l'Amberlyst 70, nous avons réalisé quatre tests, dans une gamme de température allant de 80 à  $110^\circ\text{C}$ , et dont les résultats sont présentés dans la Figure 15.



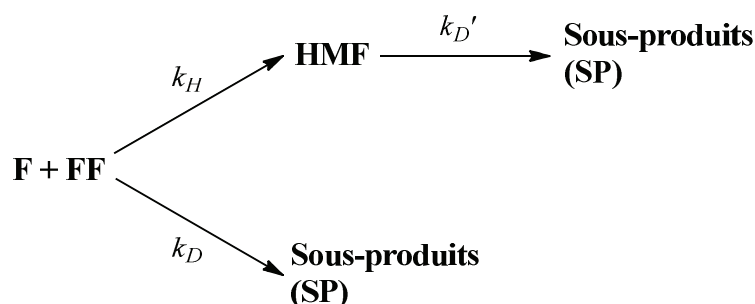
**Figure 15 :** Influence de la température sur (a) les vitesses initiales (à 1 h) de disparition du FF ( $r_{FF}^0$ ) et de formation du HMF ( $r_{HMF}^0$ ) et (b) la sélectivité en HMF au cours de la réaction (6 h).

$$V(F)=10 \text{ mL } (13,3 \text{ M}) ; V(FF)=0,1 \text{ mL } (0,1 \text{ M}) ; m(A \text{ 70})=0,5 \text{ g.}$$

La Figure 15a montre que la vitesse initiale d'apparition du HMF augmente avec la température. Cependant, le rapport  $r_{HMF}^0/r_{FF}^0$  est maximal entre  $90^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ . En parallèle, l'évolution de la sélectivité en HMF en fonction de l'avancement de la réaction (Figure 15b) montre que la sélectivité optimale en HMF (62%) est obtenue après 1 h à une température de  $90^\circ\text{C}$ . A cette température, la sélectivité reste relativement stable durant les premières heures de la réaction ( $<6$  h, quand la conversion reste inférieure à 50%), contrairement à  $110^\circ\text{C}$  où la



sélectivité est maximale après une heure de réaction, mais limitée 40% à 50% de conversion. Au-delà de 50% de conversion, pour toutes les températures, la sélectivité en HMF diminue rapidement probablement suite aux réactions secondaires (successives) pouvant mettre en jeu le HMF (Schéma 42). Cependant, à 80°C la réaction est très lente, seulement 30% du furfural est converti après 6 h avec une sélectivité en HMF de 60%.



**Schéma 42 :** Schéma réactionnel globale de l'hydroxyméthylation du furfural ainsi que les réactions secondaires (parallèle et successive).

Afin d'évaluer l'importance de la formation des sous-produits par rapport au furfural, les énergies d'activation de formation du HMF et des sous-produits ont été déterminées, respectivement, à l'aide de l'équation d'Arrhenius on supposant que la réaction est de pseudo-premier ordre par rapport au réactif limitant (Furfural, F/FF=113). On néglige dans un premier temps la réaction successive de dégradation du HMF, en se limitant aux données initiales, peu impactées de surcroît par les phénomènes de désactivation.

La vitesse globale de disparition du FF s'écrit :

$$r = -\frac{d[FF]}{dt} = k \cdot [F] \cdot [FF] \quad (15)$$

Puisque  $[F] \gg [FF]$ , on a considéré que la variation de  $[F]$  est négligeable est que la vitesse globale peut être exprimer par :

$$r = -\frac{d[FF]}{dt} = K \cdot [FF] \quad ; \quad K = k \cdot [F] \quad (16)$$

La vitesse globale de disparition du FF est la somme des deux vitesses d'hydroxyméthylation ( $r_H$ ) et de sa dégradation ( $r_D$ ), puisqu'on suppose que le FF est consommé simultanément par ces deux réaction (**Schéma 42**).

$$r = r_H + r_D = -\frac{d[FF]}{dt} = (K_H + K_D) \cdot [FF] \quad (17)$$

Avec :

- $K$  est la constante globale de la réaction de disparition du furfural, exprimée par  $K = K_H + K_D$

- $K_H$  est la constante de vitesse de l'hydroxyméthylation du furfural, exprimée par  $K_H = k_H \cdot [F]$
- $K_D$  est la constante de vitesse de la dégradation du furfural, exprimée par  $K_D = k_D \cdot [F]$

L'intégration de l'équation (16), permet de calculer la constante de vitesse globale  $K$  de la réaction de transformation du furfural en calculant la pente de la droite représentée par l'équation (18).

$$\ln \frac{[FF]}{[FF]_0} = -K \cdot t \quad (18)$$

La quantité de FF transformée à un instant  $t$  peut être exprimée en fonction des produits formés :

$$[FF]_t = [HMF]_t + [SP]_t \quad (19)$$

Les vitesses de chaque réaction s'écrivent alors :

$$r_H = \frac{d[HMF]_t}{dt} = K_H \cdot [FF]_t \quad (20)$$

$$r_D = \frac{d[SP]_t}{dt} = K_D \cdot [FF]_t \quad (21)$$

En faisant le rapport des équations (20) et (21), on obtient :

$$\frac{r_H}{r_D} = \frac{d[HMF]_t}{d[SP]_t} = \frac{K_H}{K_D} \quad (22)$$

Au temps  $t = 0$ , on a  $[HMF]_0 = [SP]_0 = 0$ , donc l'équation (22) devienne :

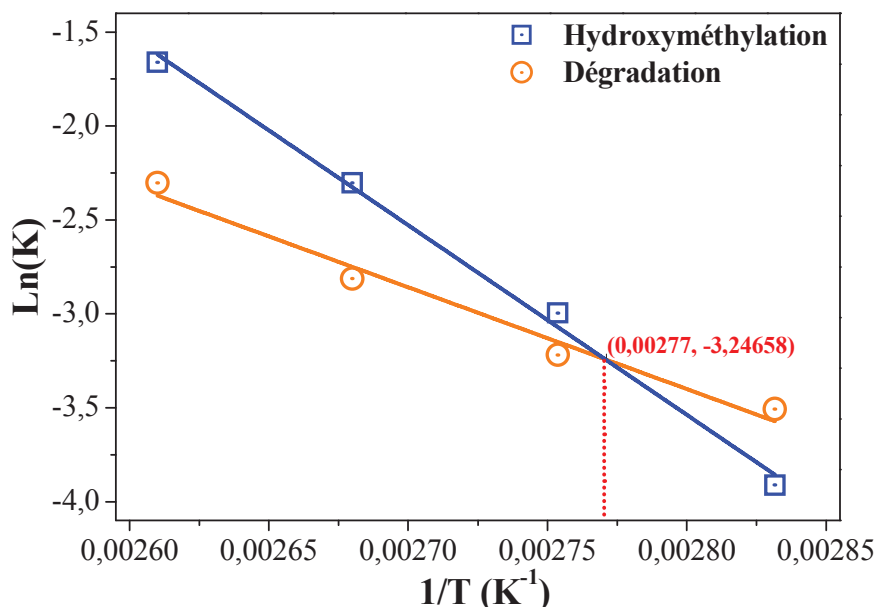
$$\frac{[HMF]_t}{[SP]_t} = \frac{K_H}{K_D}$$

En tenant compte des relations  $[FF]_t = [HMF]_t + [SP]_t$  et  $K = K_H + K_D$  on peut exprimer les constantes de vitesses en fonction des concentrations en HMF produit et du FF consommé.

$$K_H = \frac{[HMF]_t}{[FF]_t} K \quad (23)$$

$$K_D = \frac{[FF]_t - [HMF]_t}{[FF]_t} K \quad (24)$$

Le calcul de la pente de la droite ( $\ln(k) = f(1/T)$ ) permet de calculer les énergies d'activation, qui est de l'ordre de 84 KJ mol<sup>-1</sup> pour l'hydroxyméthylation et de 45 KJ mol<sup>-1</sup> pour la formation des sous-produits. Par ailleurs, à partir de la Figure 16 on constate que les réactions secondaires sont favorisées sur l'hydroxyméthylation à partir des températures supérieures à 88°C qui au-delà desquelles et dans les conditions utilisées la dégradation du furfural est favorisée sur sa hydroxyméthylation.



**Figure 16 :** Détermination des énergies d'activation de formations du HMF et des sous-produits.

$$V(F)=10 \text{ mL } (13,3 \text{ M}) ; V(FF)=0,1 \text{ mL } (0,1 \text{ M}) ; m(A \ 70)=0,5 \text{ g}$$

Nous avons également calculé les constantes de vitesses  $K_H$  et  $K_D$  dans le cas de la réaction successive de dégradation du HMF formé en négligeant la voie de dégradation du furfural et en supposant que la vitesse d'hydroxyméthylation est d'ordre 1 par rapport au furfural (réactif limitant étant donné que le formaldéhyde est en excès). Dans ce cas, les lois de vitesses sont :

$$-\frac{d[FF]}{dt} = (K'_H + K'_D) \cdot [FF] \quad (25)$$

$$\frac{d[HMF]}{dt} = K'_H \cdot [FF] - K'_D \cdot [HMF] \quad (26)$$

$$\frac{d[SP]}{dt} = K'_D \cdot [HMF] \quad (27)$$

La conservation de la matière s'écrit :

$$[FF]_0 = [FF] + [HMF] + [SP] \quad (28)$$

On résout successivement les équations (25), (26) et (27) en tenant compte des

conditions initiales de concentrations ( $[FF] = [FF]_0$ ,  $[HMF] = [SP] = 0$ ).

$$[FF] = [FF]_0 \cdot \exp(-K'_H \cdot t) \quad (29)$$

$$[HMF] = \frac{K'_H \cdot [FF]_0}{K'_D - K'_H} \cdot \{\exp(-K'_H \cdot t) - \exp(-K'_D \cdot t)\} \quad (30)$$

$$[SP] = [FF]_0 \cdot \left\{ 1 + \frac{(K'_H \cdot \exp(-K'_D \cdot t)) - (K'_D \cdot \exp(-K'_H \cdot t))}{K'_D - K'_H} \right\} \quad (31)$$

La détermination des deux constantes cinétiques est effectuée à l'aide d'un solveur utilisant un programme d'optimisation non linéaire « Generalized Reduced Gradient (GRG2) » et dont les résultats sont groupés dans le Tableau 40.

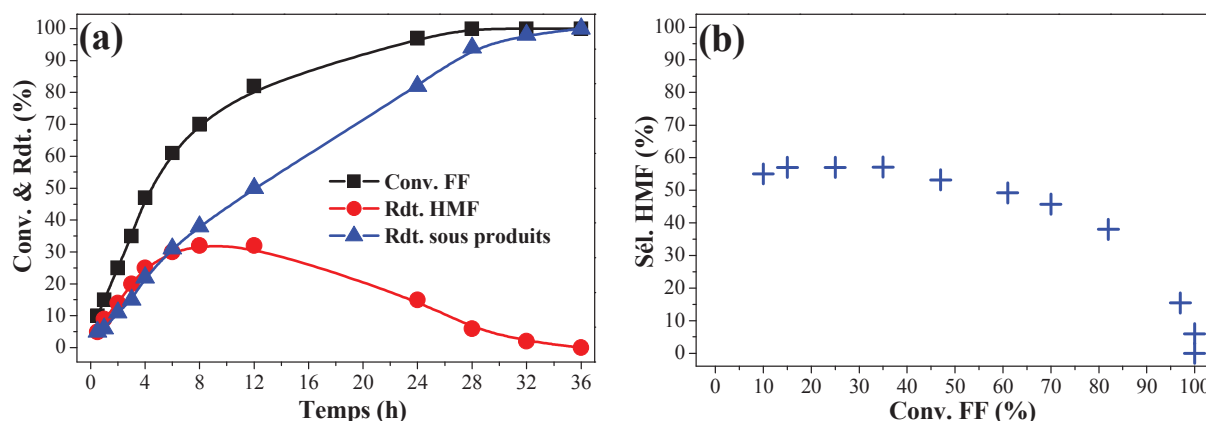
**Tableau 40 :** Constantes de vitesses de la réaction d'hydroxyméthylation du furfural et de la réaction successive de dégradation du HMF.

| Température<br>(°C) | $K'_H$<br>(h <sup>-1</sup> ) | $K'_D$<br>(h <sup>-1</sup> ) | $K'_H / K'_D$ |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|---------------|
| <b>80</b>           | 0,054                        | 0,226                        | 0,24          |
| <b>90</b>           | 0,139                        | 0,151                        | 0,92          |
| <b>100</b>          | 0,293                        | 0,365                        | 0,80          |
| <b>110</b>          | 0,553                        | 1,068                        | 0,60          |

Les résultats obtenus montrent que dans le cas de la voie consécutive de formation de sous-produits, la température optimale d'hydroxyméthylation est autour de 90 °C où le rapport  $K'_H / K'_D$  est maximal (0,92). On constate qu'à partir de 100 °C la réaction consécutive de dégradation du HMF est favorisée sur la réaction d'hydroxyméthylation.

## **I. 5 Influence de la durée de la réaction**

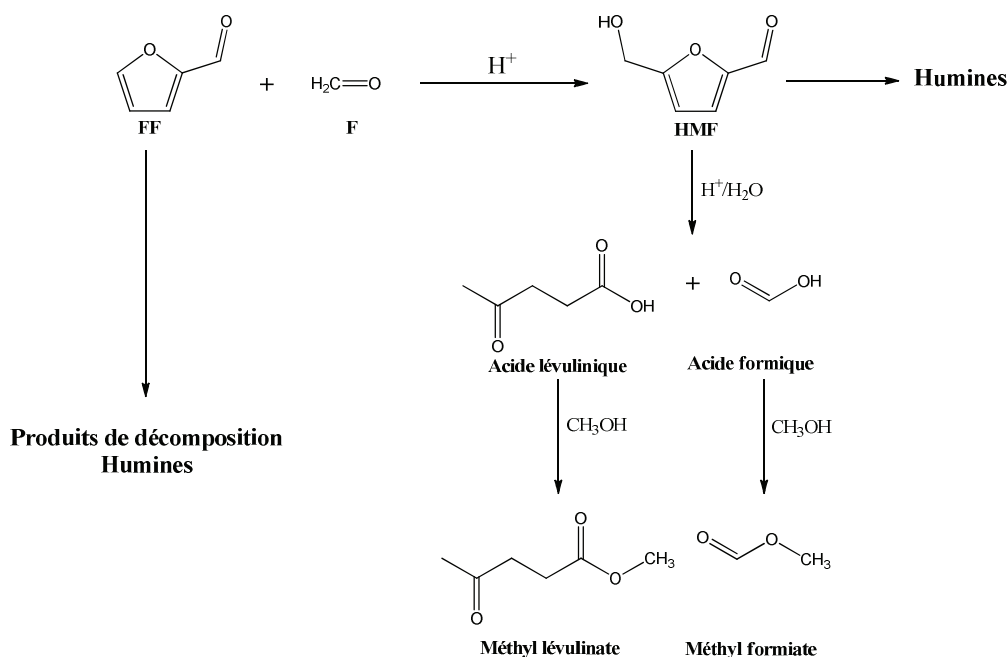
Comme la réaction d'hydroxyméthylation du furfural en HMF est peu sélective à cause de réactions secondaires successives (voire parallèles), la durée de la réaction impacte la distribution des produits. Pour cela, nous avons étudié ce paramètre en réalisant des tests catalytiques de durées différentes (chaque point correspond à un test catalytique) afin de suivre la cinétique de la réaction au cours de temps. La Figure 17 donne l'évolution de la conversion et des rendements en produits (HMF et sous-produits) en fonction du temps de réaction, à 90°C en présence de 0,5 g de l'Amberlyst 70.



**Figure 17 :** Influence de la durée de réaction sur la distribution des produits de hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde.

$T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  ( $13,3\text{ M}$ ) ;  $V(FF)=0,1\text{ mL}$  ( $0,1\text{ M}$ ) ;  $m(A\ 70)=0,5\text{ g}$  ; (a) suivie cinétique de la réaction ; (b) évolution de la sélectivité en HMF en fonction de l'avancement de la réaction.

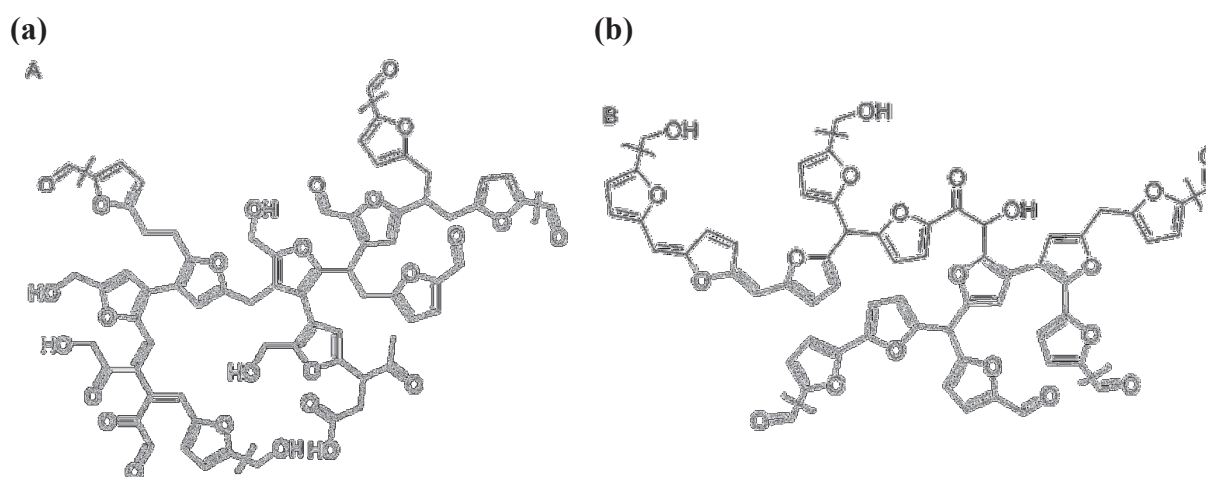
Le suivi cinétique de la réaction (Figure 17a) montre que les rendements en HMF et sous-produits sont du même ordre de grandeur et augmentent parallèlement jusqu'à 8 h de réaction ; au-delà on observe une chute du rendement en HMF par rapport au rendement des sous-produits qui continue à augmenter. Les principaux sous-produits détectés (par analyses GC/MS) sont l'acide lévulinique et l'acide formique, qui proviennent de la réhydratation du HMF formé, et leurs esters méthyliques (formés par estérification avec le méthanol ajouté dans la solution aqueuse du formaldéhyde comme inhibiteur de polymérisation). D'autres sous-produits sont vraisemblablement formés par dégradation du furfural sous l'action du catalyseur acide (acide formique, résines, ...) ou par sa condensation avec l'acide lévulinique. Le Schéma 43 résume les voies possibles de la dégradation du furfural et du HMF formé.



**Schéma 43 :** Réactions d'hydroxyméthylation du furfural en HMF et les possibles voies de dégradations et de formation des sous produits.

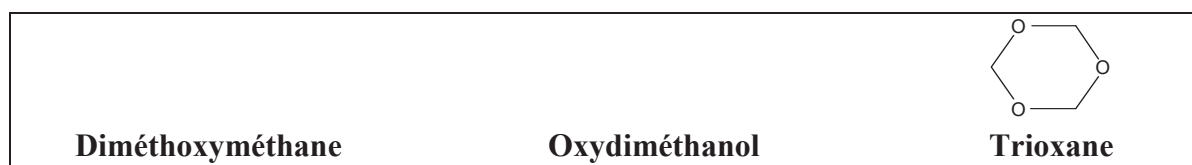
Des tests blancs ont été effectués en milieu aqueux en présence de l'Amberlyst 70. Après 6 h à 90°C, 50% de furfural initialement introduits sont transformés et le composé de dégradation identifié par GC/MS est l'acide formique. En revanche, les tests blancs effectués sur le HMF en présence de l'Amberlyst 70 montrent que jusqu'à 40% du HMF initialement introduits sont convertis après 6 h à 90°C en milieu aqueux pur et en milieu formaldéhyde aqueux. Les composés majoritairement identifiés sont les produits d'hydratation, majoritairement l'acide formique. La dégradation du furfural et du HMF conduit généralement à la formation des humines (solubles ou insolubles) difficilement identifiables avec les techniques et les conditions analytiques utilisées. De nombreuses études ont été publiées sur la structure et la morphologie des humines formées lors de l'hydrolyse acide des sucres [187] et l'hydratation du HMF [188]. En effet, on constate qu'au cours de la réaction la sélectivité ne dépasse pas 50% et qu'elle a tendance à diminuer avec l'avancement de la conversion (Figure 17b).

Récemment van Zandvoort et *coll.* [189] ont montré que les humines formées lors de la réaction de déshydratation du glucose sont constituées de polymères à base de cycles furaniques reliés entre eux par des chaînes aliphatiques contenant les différents groupements oxygénés (Figure 18).



**Figure 18** : structure moléculaire d'un fragment d'humine formé à partir de (a) HMF et de (b) furfural d'après Zandvoort et *coll.* [189].

Parallèlement, nous avons observé lors des tests catalytiques le dépôt d'une couche blanche sur les parois du réfrigérant. Ce dépôt provient probablement de réactions de polymérisation du formaldéhyde. L'analyse des milieux réactionnels par GC/MS a montré que dans tous les cas, une fraction du formaldéhyde réagit avec le méthanol pour former le diméthoxyméthane ( $m/z=76$ ) et s'auto-polymérise pour donner l'oxydiméthanol ( $m/z=78$ , dimère), et le 1,3,5-trioxane ( $m/z=90$ , trimère).



$$\begin{array}{ccccc} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} & \xrightleftharpoons{\text{H}_2\text{O}} & \begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} & \longrightarrow & \text{H}-\left( \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right)_n-\text{OH} \\ \text{F} & & \text{Méthylène glycol} & & \text{Paraformaldéhyde} \end{array}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \left[ \begin{array}{c} \text{O} \cdots \text{H} \\ \vdots \\ \text{H} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3 \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \right]^\ddagger \rightleftharpoons \text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{H}$$

$$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{H}$$

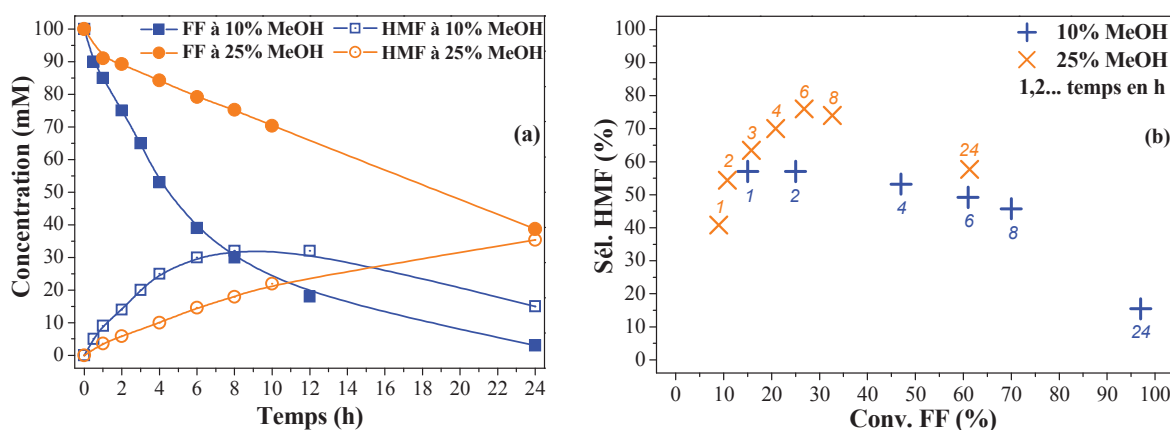
**Tableau 41 :** Influence de la fraction de méthanol dans le mélange réactionnel sur l'activité de la résine Amberlyst 70.

| Fraction de méthanol<br>(%pds) | Vitesse initiale de disparition du FF à 1 h<br>(mol h <sup>-1</sup> mol H <sup>+</sup> <sup>-1</sup> ) | Vitesse initiale de formation du HMF à 1 h<br>(mol h <sup>-1</sup> mol H <sup>+</sup> <sup>-1</sup> ) | Conv. FF (%) * | Sél. HMF (%) * |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|
| 10                             | 0,12                                                                                                   | 0,07                                                                                                  | 60             | 50             |
| 25                             | 0,10                                                                                                   | 0,04                                                                                                  | 21             | 70             |
| 40                             | 0,07                                                                                                   | 0                                                                                                     | 20             | -              |

138

disparition du furfural en augmentant la fraction de méthanol introduite dans le milieu réactionnel. Cela est peut être dû à des réactions compétitives entre le méthanol et le formaldéhyde qui inhibent probablement l'hydroxyméthylation vu que la conversion en furfural diminue et que en présence de 40% de méthanol, le HMF n'a pas été détecté.

En revanche, le suivi de l'évolution des concentrations du FF et du HMF en fonction de temps à différentes fractions de méthanol introduites (Figure 19a), montre qu'à 25% en méthanol la transformation du furfural est lente comparée à 10% de méthanol. La présence du méthanol en quantité importante semble stabiliser le furfural, voire inhiber l'hydroxyméthylation (40% CH<sub>3</sub>OH). La Figure 19b montre qu'en présence de 25% de méthanol, la sélectivité en HMF augmente progressivement avec l'avancement de la réaction jusqu'à atteindre un maximum d'environ 75% (à 8 h à 25% de conversion) puis diminue lentement jusqu'à atteindre 57% à 61% de conversion après 24 h de réaction. Ces performances sont presque obtenues après 6 h en présence de 10% de méthanol (Sélectivité en HMF de 50% à 61 % de conversion).



**Figure 19 :** Evolution (a) des concentrations en FF et HMF au cours du temps et (b) la sélectivité en HMF en fonction de la conversion du FF en présence de 10 et 25% de MeOH.

$T=90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $F/\text{FF} = 113\text{ mol/mol}$ ;  $[\text{FF}]_0=0,1\text{ M}$ ;  $m(A\ 70)=0,5\text{ g}$ .

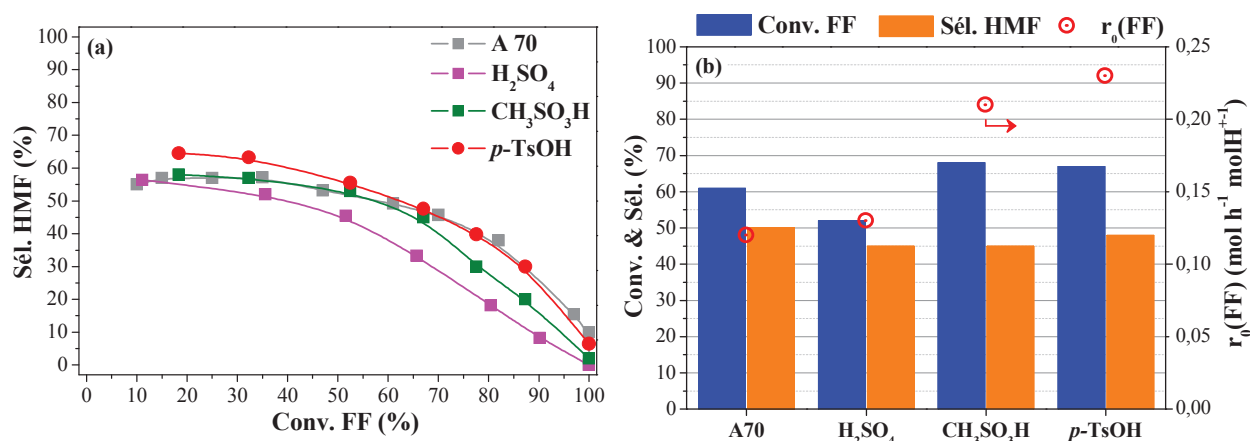
## II Hydroxyméthylation du furfural en présence d'acides homogènes

L'utilisation des acides homogènes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acides organiques) dans l'hydroxyméthylation (alkylation) des dérivés furaniques a fait l'objet de nombreuses études [116,119]. Ils ont été souvent utilisés dans des réactions d'hydroxyméthylation/alkylation sans solvant [120-121,123] qui ont pour but la production des dimères et trimères qui sont ensuite hydrodésoxygénés pour former des précurseurs de biodiesel.

Nous avons essayé de comparer l'activité catalytique de l'Amberlyst 70 avec 3 acides homogènes, l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide méthane sulfonique (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H) et l'acide *p*-toluène sulfonique (*p*-TsOH) à ratio molaire FF/H<sup>+</sup> équivalent. La Figure 20 compare



l'activité catalytique de l'Amberlyst 70 avec les trois acides homogènes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $p\text{-TsOH}$ ).



**Figure 20 :** Comparaison de l'activité catalytique de l'Amberlyst 70 avec les acides homogènes. (a) évolution de la sélectivité en HMF en fonction de l'avancement de la réaction (b) Performances catalytiques obtenues après 6 h et vitesses initiales de disparition du FF.

$$T=90^\circ\text{C} ; F/\text{FF}=113 \text{ mol/mol} ; [\text{FF}]_0=0,1 \text{ M} ; \text{FF}/\text{H}^+\approx 1.$$

La représentation de la sélectivité en HMF en fonction de la conversion du furfural (Figure 20a) montre que les acides homogènes organiques ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $p\text{-TsOH}$ ) présentent relativement les mêmes performances comparés à la résine acide (A70) contrairement à l'acide sulfurique qui présente la même sélectivité en HMF en début de réaction ( $r_0(\text{FF})$  proche) mais une perte de sélectivité plus rapide comparée à l'Amberlyst 70 au-delà de 40% de conversion. Les mêmes sous-produits identifiés dans le brut réactionnel en présence de l'Amberlyst 70 ont été observés en présence des acides homogènes.

On peut noter des vitesses initiales de disparition du FF par site  $\text{H}^+$  plus élevées en présence de  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et de  $p\text{-TsOH}$  par rapport à l'acide sulfurique. Ces valeurs ne suivent pas les valeurs des  $\text{pK}_a$ , respectivement -1,9, -2,8 et -3,8 pour  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $p\text{-TsOH}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La meilleure tolérance au milieu aqueux de des acides  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et  $p\text{-TsOH}$  pourrait être avancée. On note par ailleurs la même activité par site  $\text{H}^+$  entre le A70 et le  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## III Hydroxyméthylation du furfural en présence de zéolithes acides

Les zéolithes font partie des catalyseurs solides acides, largement utilisés en pétrochimie dans les opérations telles l'isomérisation et le craquage [192].

Les zéolithes acides sont aussi utilisées dans des réactions en chimie fine, et notamment les réactions d'alkylation [193], d'acylation de composés aromatiques en phase liquide [194], mais aussi dans les réactions d'hydroxyalkylation [105,195,196]. Elles peuvent être considérées comme des réacteurs à l'échelle moléculaire, dont il est possible d'adapter les

propriétés physico-chimiques (taille des pores, des cristaux, acidité, hydrophobicité ...) aux besoins de la réaction étudiée, et en premier lieu les propriétés acides.

### III. 1 Influence de la nature de la zéolithe

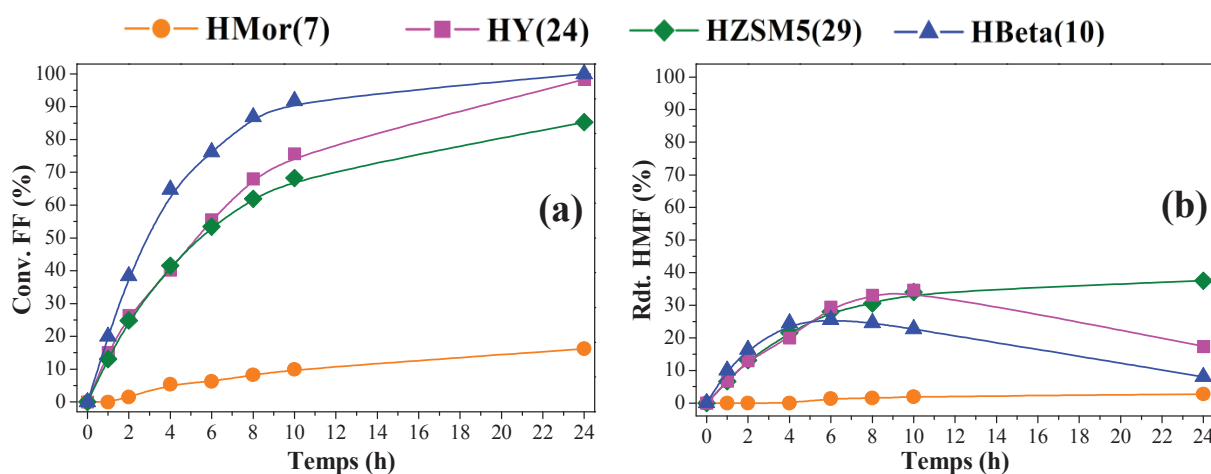
Au cours de notre étude nous avons testé l'influence de la nature de certaines zéolithes sur la réaction de l'hydroxyméthylation du furfural par du formaldéhyde. Nous avons choisi d'étudier quatre familles de zéolithes (commerciales), qui présentent des propriétés physico-chimiques et texturales différentes. Le Tableau 42 regroupe les trois familles de zéolithes testées.

**Tableau 42 :** Familles de zéolithes testées et leurs propriétés texturales.

| Dénomination<br>( <i>Famille</i> )   | Si/Al <sup>a</sup> | Acidité <sup>b</sup><br>( $\mu\text{mol H}^+ \text{g}^{-1}$ ) | Surface<br>spécifique BET<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Surface<br>externe <sup>c</sup><br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Volume $\mu$ -<br>poreux <sup>d</sup><br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| <b>H-ZSM5</b><br>( <i>MFI</i> )      | 29                 | 684                                                           | 406 $\pm$ 13                                                | 110                                                               | 0,141                                                                    |
| <b>H-Mordénite</b><br>( <i>MOR</i> ) | 7                  | 1300                                                          | 433 $\pm$ 18                                                | 17                                                                | 0,203                                                                    |
| <b>H-Béta</b><br>( <i>BEA</i> )      | 10                 | 1186                                                          | 564 $\pm$ 17                                                | 190                                                               | 0,183                                                                    |
| <b>H-Y</b><br>( <i>FAU</i> )         | 24                 | 429                                                           | 695 $\pm$ 23                                                | 166                                                               | 0,258                                                                    |

<sup>a</sup> RMN <sup>29</sup>Si ; <sup>b</sup> NH<sub>3</sub>-ATG, <sup>c</sup> méthode t-plot, <sup>d</sup> méthode BJH.

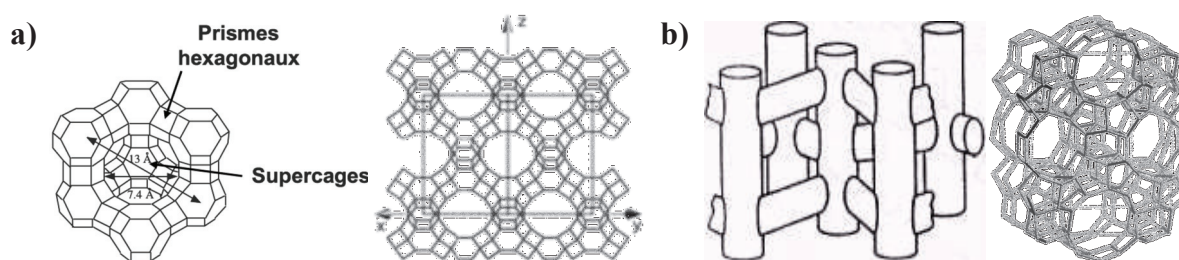
Ces zéolithes ont été testées dans les conditions optimisées de température (90 °C) et de ratio molaire F/FF (113 mol/mol) préalablement étudiées en présence de la résine A70. Les résultats de l'hydroxyméthylation du furfural sont présentés dans la Figure 21.



**Figure 21 :** Influence de la nature de la zéolithe sur l'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde.

$T=90^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10 \text{ mL}$  ;  $F/\text{FF}=113 \text{ mol/mol}$  ;  $[\text{FF}]_0=0,1 \text{ M}$  ;  $m(\text{Zéo})=0,5 \text{ g}$ .

Les performances catalytiques obtenues montrent que la H-ZSM5 et la H-Y présentent des performances catalytiques similaires à celles de la résine Amberlyst 70. Les deux zéolithes présentent à peu près le même rapport Si/Al, une acidité légèrement différente, mais une architecture poreuse distincte (Tableau 42). En effet, la H-Y est une zéolithe à larges pores tridimensionnelle possédant des supercages (diamètre de l'ordre de 13 Å). Ces supercages sont reliés entre elles par des ouvertures circulaires à 12 atomes, de 7,4 Å de diamètre (Figure 22a). Par contre, la H-ZSM5, zéolithe à pores moyens, se compose de canaux droits d'ouverture de 10 atomes (5,3x5,6 Å), perpendiculairement interconnectés, et qui forment des espaces microporeux comme présenté dans la Figure 22b [197].



**Figure 22 :** Représentation de la a) Y et b) ZSM5.

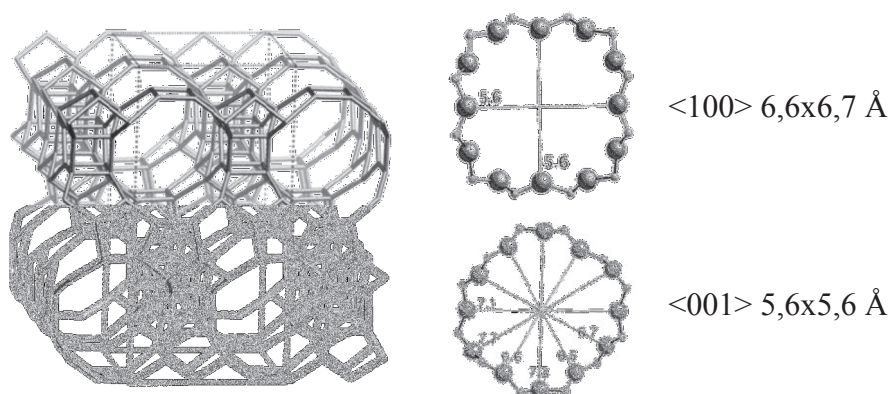
Le calcul des vitesses initiales de disparition du furfural (**Tableau 43**) montre que les deux zéolithes présentent des vitesses de transformation très proches. En revanche, les valeurs de TOF correspondants montrent que la H-Y est environ deux fois plus active que la H-ZSM5. Cette différence est probablement due à une meilleure accessibilité des sites acides présents dans la H-Y par rapport à la H-ZSM5.

**Tableau 43 :** Vitesses initiales de disparition du furfural et TOFs correspondants obtenus en présence des 4 zéolithes.

| Zéolithe   | $r_0(\text{FF})$<br>( $10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) | TOF<br>( $\text{h}^{-1}$ ) |
|------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| H-Mor(7)   | ~0                                                                  | -                          |
| H-ZSM5(29) | 34,0                                                                | 0,50                       |
| H-Y(24)    | 34,8                                                                | 0,81                       |
| H-Beta(10) | 49,2                                                                | 0,41                       |

En revanche, en présence de la zéolithe H-Béta, la vitesse initiale de conversion du furfural est plus importante ce qui est cohérent avec son rapport Si/Al, 2 fois plus faible que celui de la H-Y et un nombre de sites acides plus important. La sélectivité en HMF en présence de la H-Béta est relativement plus faible. Par exemple à iso-conversion (~76%) la sélectivité en HMF est de 46% (après 10 h) en présence de H-Y et de l'ordre de 33% (après 6 h) en présence de la H-Béta. A noter que la zéolithe Beta, zéolithe à pores larges, présente deux réseaux tridirectionnels différents, résultant de l'interconnexion d'un premier type de canaux linéaires (5,6x5,6 Å) et d'un second type plus tortueux (7,5x7,5 Å), et perpendiculaire

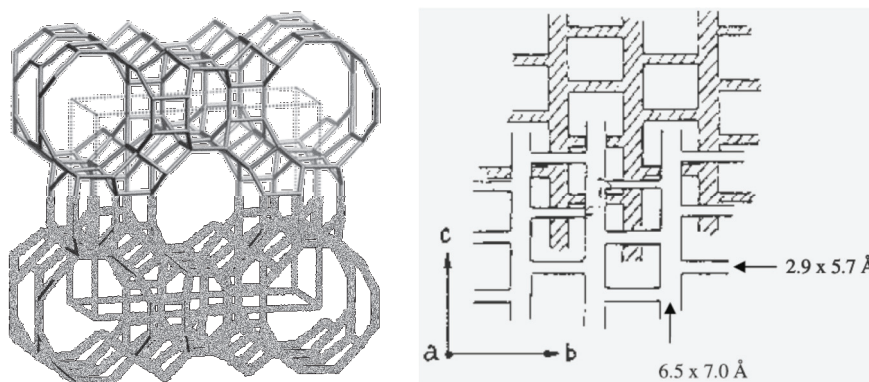
au premier (Figure 22) [197].



**Figure 23 :** Représentation de la zéolithe Béta.

La grande réactivité de la H-Béta est peut être due à son acidité 3 fois plus importante que celle de la H-Y ( $1300$  vs  $429 \mu\text{mol H}^+ \text{g}^{-1}$ ) associée à sa porosité ouverte qui peut favoriser la réaction successive de réhydratation du HMF ou de formation d'humines, d'où la perte de sélectivité observée. En l'occurrence, une coloration noire du catalyseur apparaît dès les premières heures de la réaction.

Enfin, la H-Mor, zéolithe à larges pores, présentant une structure monodirectionnelle, un rapport Si/Al de 7 et un nombre de sites acides élevé, similaire à la H-Béta ( $1300 \mu\text{mol H}^+ \text{g}^{-1}$ ) reste la moins active. La conversion du furfural est modeste ce qui suggère l'existence d'une gêne stérique générée par la morphologie de cette famille de zéolithes. En effet, la mordenite est une zéolithe ayant une structure tubulaire bidimensionnelle constituée d'un premier réseau de canaux elliptiques à 8 atomes T ( $2,6 \times 5,7 \text{ Å}$ ) et à 12 atomes T ( $6,7 \times 7,0 \text{ Å}$ ) linéaires selon l'axe c (Figure 24). Ces canaux sont reliés entre eux à travers un second réseau perpendiculaire au premier comportant des canaux linéaires à 8 atomes T ( $2,6 \text{ Å}$ ).



**Figure 24 :** Représentation de la Mordenite.

A noter que seuls les canaux elliptiques à 12 atomes T sont accessibles à des molécules organiques comme il a été montré par Nagy et coll [198] ce qui peut expliquer la faible activité de la H-Mor testée (à Si/Al=7).

Les résultats obtenus en présence des différents types de zéolithes montrent que la réaction d'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde est probablement influencée

par la morphologie, l'architecture poreuse de la zéolithe et le rapport Si/Al qui contrôle à la fois l'acidité de la zéolithe et son caractère hydrophobe/hydrophile.

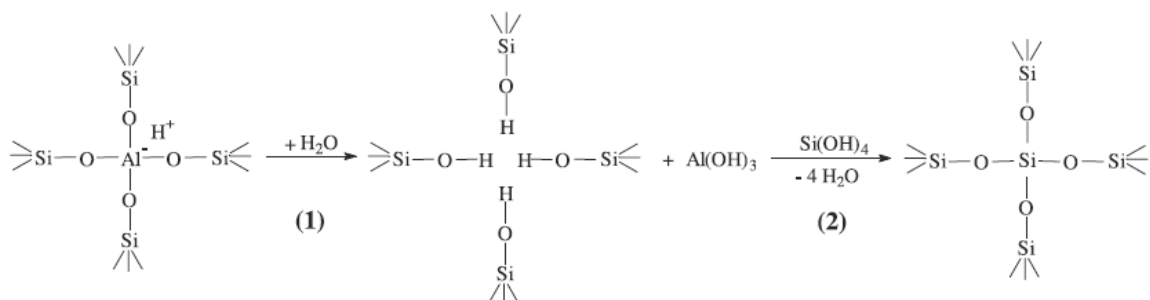
### III. 2 Influence du rapport Si/Al sur l'activité des zéolithes

L'acidité d'une zéolithe peut s'évaluer par trois principaux paramètres : le nombre de sites, leurs forces et le type de site acide [199]. Généralement, l'acidité d'une zéolithe est directement reliée au nombre d'atomes d'aluminium. Ceux-ci étant à l'origine de charge négative de la matrice zéolithique, leur nombre conditionne la quantité de contre-ions de compensation  $\text{Na}^+$ , et donc dans le cas de zéolithes acides le nombre de protons  $\text{H}^+$ . La modification de la quantité d'aluminium (ratio Si/Al) permet de contrôler à la fois le nombre et la force des sites acides, mais aussi le caractère hydrophile/hydrophobe d'une zéolithe. Pour une structure zéolithique donnée, le ratio Si/Al conditionne plusieurs caractéristiques de la zéolithe acide, regroupés dans Tableau 44

**Tableau 44** : Caractéristiques conditionnées par le ratio Si/Al des zéolithes acides [197].

| Si/Al                  | ↗ |
|------------------------|---|
| Caractère hydrophobe   | ↗ |
| Nombre de sites acides | ↘ |
| Force des sites acides | ↗ |

Il existe différentes techniques qui permettent de modifier le ratio Si/Al par extraction d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique, appelées désalumination. La plus utilisée est la désalumination par l'eau (traitement hydrothermal ou steaming), qui consiste à traiter la zéolithe sous forme protonique (Zéo-H) ou ammoniée (Zéo- $\text{NH}_4$ ) à température élevée (>500 °C) en présence de la vapeur d'eau [197]. Le mécanisme de la désalumination par l'eau est donné dans le Schéma 46.



**Schéma 46** : Mécanisme de désalumination des zéolithes par l'eau.

L'étape (1) consiste à extraire des atomes d'aluminium de la charpente métallique qui restent en position extra-réseau. L'étape (2) dite de cicatrisation de la charpente nécessite la présence d'espèces siliciques qui proviennent d'une dégradation initiale de la charpente zéolithique probablement dans des zones riches en nids hydroxyles, avec création d'une

nouvelle porosité (appelée porosité secondaire, mésopores >2 nm).

Nous avons donc étudié l'influence du ratio Si/Al sur les quatre familles de zéolithes, en réalisant des désaluminations à 500, 600 et 700 °C sous flux d'azote saturé à la vapeur d'eau durant 6 h. Le solide récupéré est traité ensuite avec une solution de 0,1 M de HCl à 80 °C pendant 24 h afin d'éliminer l'aluminium extra-réseau extrait durant la désalumination.

### III. 2. 1) Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Mor

La première série de désalumination a été effectuée sur la H-Mor à 500 et 600 °C. Le Tableau 45 regroupe les différentes propriétés acides et texturales de la H-Mor mère et désaluminées à différents degrés.

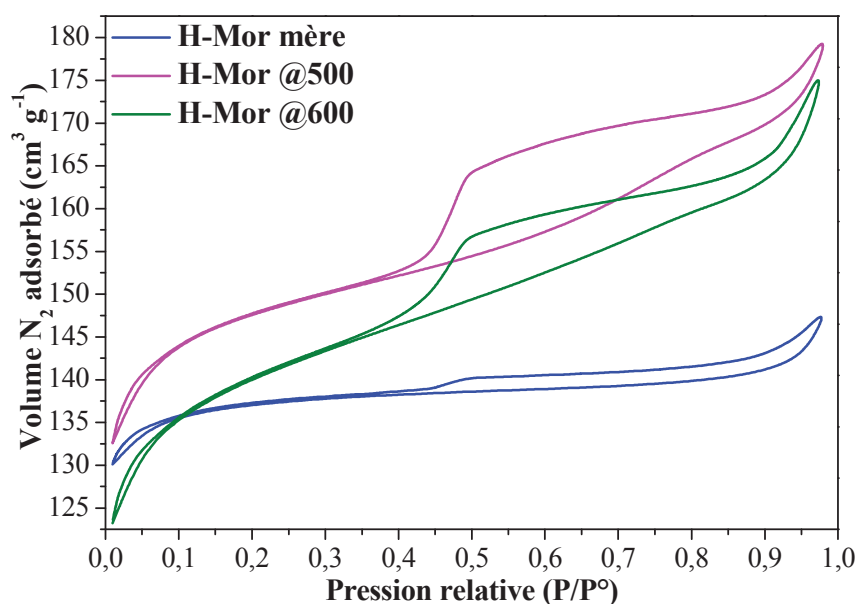
**Tableau 45 :** Propriétés acides et texturales de la H-Mor avec différents ratio Si/Al.

| H-Mor          | Si/Al <sup>a</sup> | Acidité (NH <sub>3</sub> -ATG)       |                                | Propriétés texturales          |                                 |                                       |
|----------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
|                |                    | Nombre des sites acides              | S <sub>BET</sub>               | S <sub>ext</sub>               | Volume poreux                   | Fraction des $\mu$ pores <sup>b</sup> |
|                |                    | ( $\mu\text{molH}^+ \text{g}^{-1}$ ) | ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | (% $\mu$ pores)                       |
| <b>Z-mère</b>  | 7                  | 1300                                 | 433±18                         | 17                             | 0,23                            | 89                                    |
| <b>@500 °C</b> | 12                 | 930                                  | 471±19                         | 60                             | 0,28                            | 72                                    |
| <b>@600 °C</b> | 17                 | 750                                  | 450±16                         | 80                             | 0,27                            | 66                                    |

<sup>a</sup> RMN <sup>29</sup>Si, <sup>b</sup> V( $\mu$ poreux)/V(poreux)

La caractérisation texturale des trois zéolithes montre que la désalumination permet de créer de la porosité (mésopores). Sur la Figure 25 sont présentées à titre d'exemple les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour la zéolithe mère et les celles désaluminées. Toutes les isothermes montrent une adsorption initiale marquée qui révèle la présence de micropores (isothermes de type I). Le volume poreux a évolué de 0,23 à 0,27 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> avec une diminution de la fraction des  $\mu$ pores de 89 à 66 % du volume poreux total. On observe aussi une nette augmentation de la surface externe accompagnée d'une légère variation de la surface BET (Tableau 45). En revanche, la distribution de la taille et le volume des pores est moins bien définie. L'allure de l'hystérésis sur les trois isothermes (boucle H2, modèle E) est caractéristique d'une porosité intergranulaire.

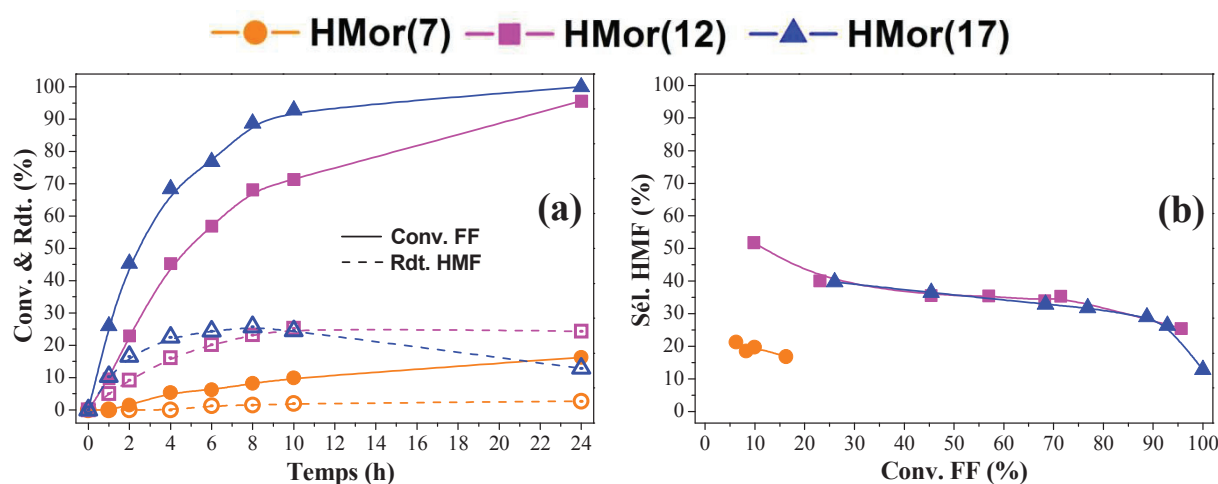




**Figure 25 :** Isothermes d'adsorption d'azote (77 K) des H-Mor mère et désaluminées à 500 et 600 °C.

Quant aux mesures d'acidité (par ATG-NH<sub>3</sub>), l'extraction d'atomes d'aluminium a permis, comme attendu, de diminuer le nombre des sites acides.

Les deux zéolithes H-Mor désaluminées ont été testées dans les mêmes conditions d'hydroxyméthylation qu'auparavant. La Figure 26 montre bien que la désalumination modérée de la H-Mor a permis une nette amélioration de son activité catalytique. Le passage d'un rapport Si/Al de 7 à 12 permet d'améliorer la conversion du furfural et favorise la formation du HMF.



**Figure 26 :** Influence du ratio Si/Al sur l'activité catalytique de la H-Mor.

$T=90^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  ;  $F/FF=113\text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1\text{ M}$  ;  $m(\text{H-Mor})=0,5\text{ g.}$

La Figure 26a montre qu'en présence de la H-Mor(17), 26% du furfural est converti en HMF avec un rendement de 10% après 1 h. Ces résultats correspondent à ceux obtenus par Lecomte et coll. [127] en présence d'une Mordénite avec presque le même rapport Si/Al. Ces auteurs ont montré qu'un rapport Si/Al au-delà de 18 n'améliore pas l'activité catalytique de

la H-Mor vu qu'ils ont obtenu les mêmes performances catalytiques en présence de H-Mor avec des rapports Si/Al de 49 et 100.

Le Tableau 46 regroupe les vitesses initiales de disparition du furfural et les TOFs correspondants.

**Tableau 46 :** Vitesses initiales de disparition du furfural et TOFs correspondants obtenus en présence de la H-Mor de différents ratios Si/Al.

| <b>H-Mor (Si/Al)</b> | <b><math>r_0(\text{FF})</math></b><br>( $10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) | <b>TOF</b><br>( $\text{h}^{-1}$ ) |
|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>(7)</b>           | 0                                                                                     | 0                                 |
| <b>(12)</b>          | 44,7                                                                                  | 0,48                              |
| <b>(17)</b>          | 57,3                                                                                  | 0,76                              |

On constate une nette augmentation de la vitesse de disparition du furfural en passant d'un rapport Si/Al de 7 à 12. Ceci peut être expliqué par le fait que la désalumination permet de créer de nouveaux sites hydrophobes, plus accessibles, si on suppose que l'hydroxyméthylation du furfural a lieu entre le formaldéhyde hydraté adsorbé sur un site protonique (conduisant à la formation de l'espèce électrophile) et le furfural adsorbé par interaction sur la surface hydrophobe de la zéolithe. L'amélioration de l'activité catalytique de la Mordenite peut être aussi due à l'augmentation de la surface externe de la zéolithe qui passe de 17 à 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour la H-Mor(12) (Tableau 45). Le passage à un rapport Si/Al de 17 permet aussi d'améliorer davantage l'activité initiale de la mordenite (TOF=0,76 h<sup>-1</sup>). La représentation de la sélectivité en fonction de l'avancement de la réaction (Figure 26b) montre que la sélectivité en HMF ne décroît significativement que lorsque la réaction est prolongée de 14 h sur la H-Mor(17), permettant une conversion totale du FF mais une perte sévère de sélectivité, probablement à cause des réactions parasites (parallèles et/ou consécutives). Les deux zéolithes désaluminées présentent des sélectivités équivalentes en HMF (Figure 26b) et supérieures à celle de la zéolithe initiale.

### **III. 2. 2) Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Y**

Deux traitements de désalumination ont également été effectués sur la H-Y à 500 et 600 °C. Le Tableau 47 regroupe les différentes propriétés acides et texturales de la H-Y mère et désaluminées à deux températures différentes.

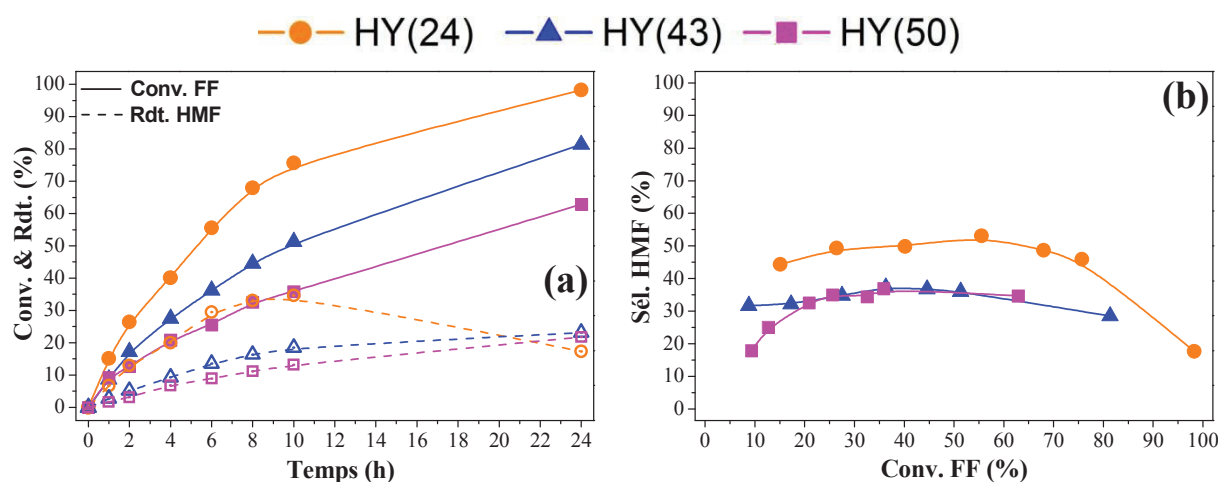


**Tableau 47** : Propriétés acides et texturales de la H-Y avec différents ratio Si/Al.

| H-Y     | Si/Al            |               | Acidité<br>( $NH_3$ -ATG)                              | Propriétés texturales         |                               |                                       |                                                |
|---------|------------------|---------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
|         | RMN<br>$^{29}Si$ | ICP<br>Si, Al | Nombre des<br>sites acides<br>( $\mu mol H^+ g^{-1}$ ) | $S_{BET}$<br>( $m^2 g^{-1}$ ) | $S_{ext}$<br>( $m^2 g^{-1}$ ) | Volume<br>poreux<br>( $cm^3 g^{-1}$ ) | Fraction des<br>$\mu$ pores<br>(% $\mu$ pores) |
| Z-mère  | 24               | -             | 429                                                    | 695±23                        | 166                           | 0,51                                  | 51                                             |
| @500 °C | 43               | 43            | 352                                                    | 710±17                        | 173                           | 0,59                                  | 39                                             |
| @600 °C | 50               | 47            | 305                                                    | -                             | -                             | -                                     | -                                              |

Dans le cas de la zéolithe mère, le rapport Si/Al calculé à partir de l'analyse RMN MAS de  $^{29}Si$  et celui calculé à partir des analyses élémentaires sont différents (50 vs 47). Ceci est dû à la présence d'aluminium hexacoordonné extra-charpente qui ne rentre pas dans le calcul du rapport Si/Al obtenu par  $^{29}Si$  RMN MAS, où seul l'aluminium tétracoordonné est comptabilisé. Cette différence est moins importante dans le cas des H-Y désaluminées où le traitement acide post-désaluminisation a permis d'éliminer l'aluminium extra-charpente. Au niveau des propriétés texturales, nous avons constaté que la  $S_{BET}$  et la  $S_{ext}$  ont légèrement évolué et que le volume poreux a augmenté avec une baisse de la fraction de volume  $\mu$ poreux de 51 à 39% du volume poreux total (Tableau 47).

L'évaluation de l'activité catalytique des deux H-Y désaluminées (à 500 et 600 °C) montre que l'augmentation du rapport Si/Al n'a pas favorisé la conversion du furfural et que, au contraire, les rendements en HMF obtenus sont moins importants que celui obtenu en présence de la H-Y mère (Figure 27a). Les vitesses initiales de disparition du furfural sont presque équivalentes pour la H-Y(43) et H-Y(50) qui sont de l'ordre de  $19 \cdot 10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (avec des TOFs légèrement différents, 0,64 et 0,55  $\text{h}^{-1}$ , respectivement) comparées à environ  $35 \cdot 10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  (TOF=0,81  $\text{h}^{-1}$ ) pour la H-Y(24).


**Figure 27** : Influence du ratio Si/Al sur l'activité catalytique de la H-Y.

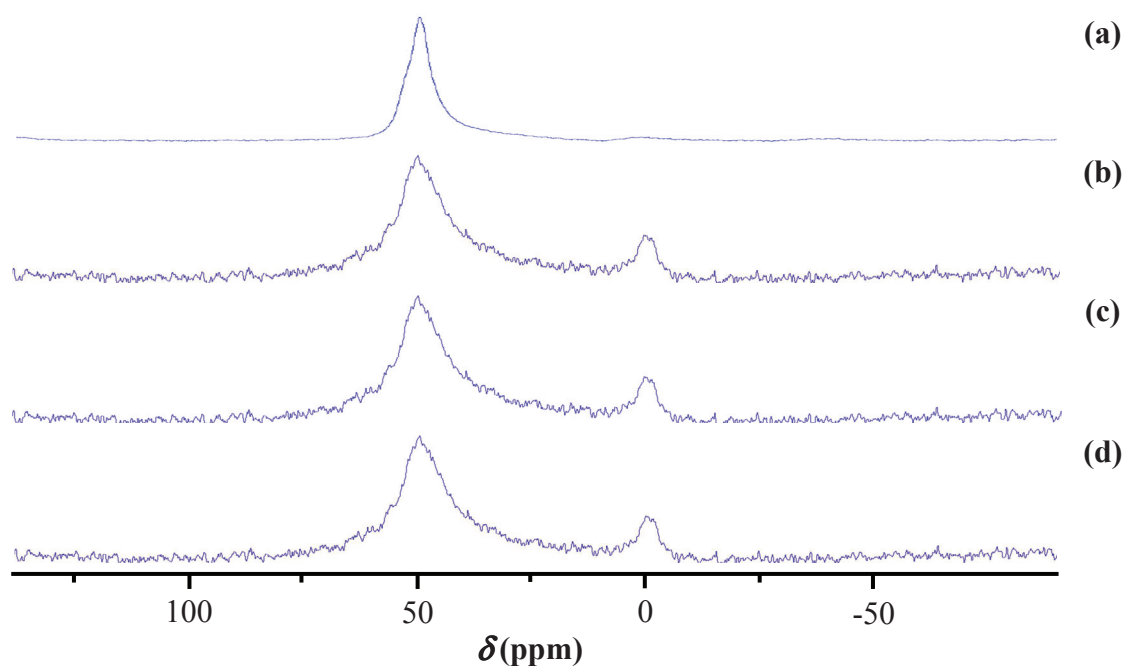
$T=90^\circ C$  ;  $V(F)=10 \text{ mL}$  ;  $F/FF=113 \text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1 \text{ M}$  ;  $m(H-Y)=0,5 \text{ g}$ .

En parallèle, nous avons observé que l'évolution de la sélectivité en HMF en fonction

de l'avancement de la réaction des H-Y désaluminées est supérieur à celle observée avec la H-Y mère (Figure 27b), mais aussi la sélectivité en HMF est stable pendant les 10 premières heures de réaction, jusqu'à 70% de conversion. Celle-ci se dégrade alors en prolongeant la réaction de 14 h où la conversion du furfural est totale.

### III. 2. 3) Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-Béta

De même, pour la zéolithe H-Beta des tests de désalumination ont été effectués à trois températures différentes entre 500 et 700 °C. Seule la zéolithe mère a été caractérisée vu que nous avons observé que les spectres de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  des H-Beta désaluminées présentent un pic supplémentaire aux environs de 0 ppm comparés à la H-Beta mère (Figure 28). Ce pic est attribué à la présence d'aluminium hexacoordonné extra-charpente à savoir que le traitement acide post-désalumination a permis d'éliminer ce type d'aluminium sur les trois autres familles de zéolithes. La présence de ces espèces aluminium octaédrique s'explique par la fragilité de la structure de la forme protonique de la zéolithe Beta. En effet, il est pratiquement impossible d'obtenir la forme protonée de la zéolithe Beta sans former des espèces aluminium octaédriques [200].



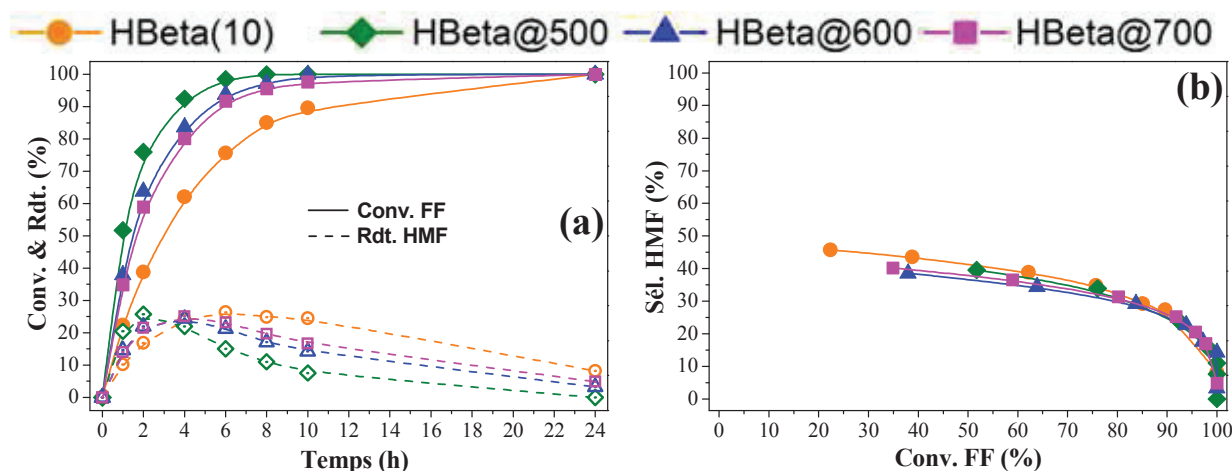
**Figure 28 :** Spectres de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de la (a) H-Beta mère, (b) H-Beta@500, (c) H-Beta @600 et (d) H-Beta@700.

En parallèle les analyses élémentaires des trois zéolithes désaluminées confirment qu'il existe des espèces aluminiques autres que tétracoordonnées (Tableau 48).

**Tableau 48** : Propriétés acides et texturales de la H-Beta avec différents ratios Si/Al.

| H-Beta         | Si/Al                                      |                                  | Acidité<br>( $\text{NH}_3\text{-ATG}$ ) | Propriétés texturales          |                                |                                 |                                   |
|----------------|--------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|
|                | RMN<br>$^{29}\text{Si}$ , $^{27}\text{Al}$ | ICP<br>$\text{Si}$ , $\text{Al}$ | Nombre des<br>sites acides              | $S_{\text{BET}}$               | $S_{\text{ext}}$               | Volume<br>poreux                | Fraction<br>des $\mu\text{pores}$ |
|                | %at.                                       | %at.                             | ( $\mu\text{molH}^+ \text{g}^{-1}$ )    | ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | (% $\mu\text{pores}$ )            |
| <b>Z-mère</b>  | 10                                         | 12                               | 1186                                    | 564±17                         | 189                            | 0,91                            | 20                                |
| <b>@500 °C</b> | 12                                         | 46                               | 422                                     | 586±19                         | 196                            | 1,05                            | 18                                |
| <b>@600 °C</b> | 11                                         | 45                               | 338                                     | -                              | -                              | -                               | -                                 |
| <b>@700 °C</b> | 11                                         | 57                               | 281                                     | -                              | -                              | -                               | -                                 |

Nous avons donc comparé l'activité catalytique des H-Beta désaluminées dans les conditions d'hydroxyméthylation décrites auparavant. La Figure 29a montre que la conversion du furfural et le rendement en HMF sont deux fois plus importante après 1 h de réaction en présence de la H-Beta@500 avec une vitesse de disparition du furfural de  $113,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  comparée à  $49,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  pour la H-Beta mère. En revanche les H-Beta@600 et H-Beta@700 présentent à peu près les mêmes vitesses initiales de disparition du furfural ( $83,5 \cdot 10^{-5}$  et  $76,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ , respectivement), supérieures à celle de la H-Beta mère. En revanche, la H-Beta mère et les trois zéolithes désaluminées présentent presque la même évolution de la sélectivité du HMF en fonction de l'avancement de la réaction, à savoir une perte de sélectivité forte due aux réactions secondaires quand la réaction est prolongée de 14 h après avoir atteint une conversion proche de 90% (Figure 29b). A noter, à la fin des réactions, que les solides récupérés présentent une coloration noire.


**Figure 29** : Influence du ratio Si/Al sur l'activité catalytique de la H-Béta.

$T=90^\circ\text{C}$  ;  $V(F)=10 \text{ mL}$  ;  $F/FF=113 \text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1 \text{ M}$  ;  $m(\text{H-Beta})=0,5 \text{ g}$ .

### III. 2. 4) Influence de la désalumination (Si/Al) sur l'activité de la H-ZSM5

La désalumination de la H-ZSM5 a été effectuée à 500, 600 et 700 °C. Le Tableau 49 regroupe les différentes propriétés acides et texturales de la H-ZSM5 mère et désaluminée.

Tableau 49 : Propriétés acides et texturales de la H-ZSM5 avec différents ratio Si/Al.

| H-ZSM5  | Si/Al* | Acidité<br>( $\text{NH}_3\text{-ATG}$ )                         | Propriétés texturales                              |                                                    |                                                  |                                                          |
|---------|--------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|         |        | Nombre des sites acides<br>( $\mu\text{molH}^+ \text{g}^{-1}$ ) | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | $S_{\text{ext}}$<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Volume poreux<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | Fraction des $\mu\text{pores}$<br>(% $\mu\text{pores}$ ) |
| Z-mère  | 29     | 684                                                             | 406±13                                             | 110                                                | 0,25                                             | 56                                                       |
| @500 °C | 39     | 419                                                             | -                                                  | -                                                  | -                                                | -                                                        |
| @600 °C | 43     | 447                                                             | -                                                  | -                                                  | -                                                | -                                                        |
| @700 °C | 62     | 312                                                             | 382±6                                              | 169                                                | 0,26                                             | 39                                                       |

 \* RMN  $^{29}\text{Si}$ .

La Figure 30a montre que la désalumination de la H-ZSM5 (au-delà de Si/Al>29) n'a pas d'impact direct sur ses performances catalytiques. La formation du HMF est maximum en présence de la H-ZSM5 mère et la sélectivité semble être stable au cours de la réaction maintenue pendant 24 h (Figure 30b). Cela n'est pas observé dans le cas de de la H-ZSM5(39).

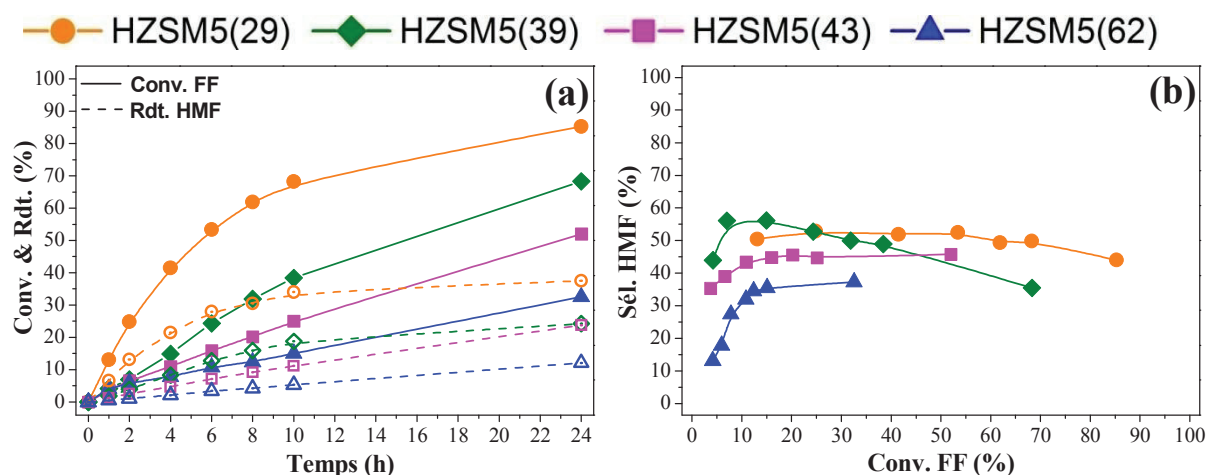


Figure 30 : Influence du ratio Si/Al sur l'activité catalytique de la H-ZSM5.

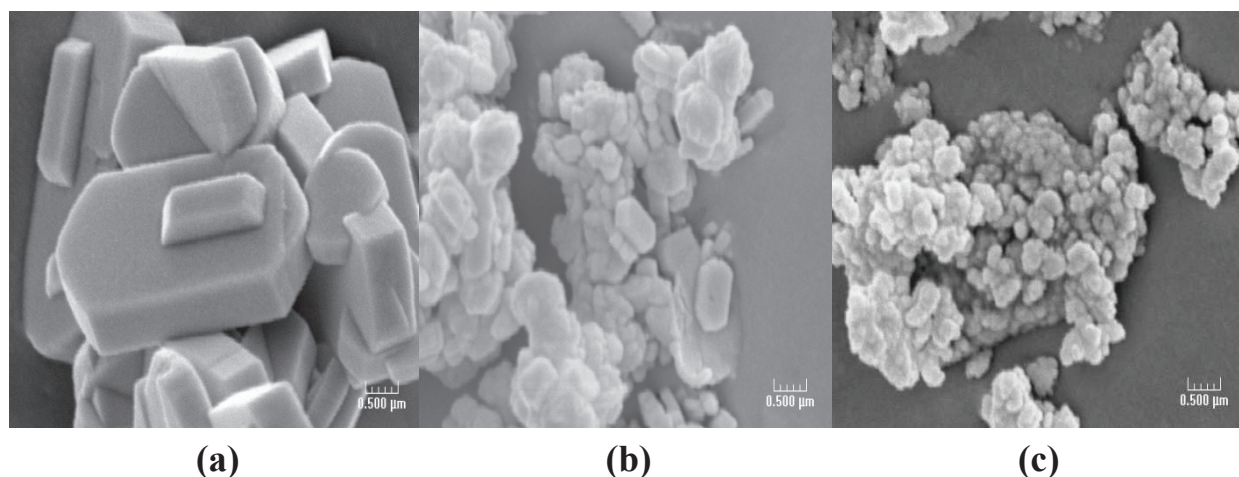
$T=90^\circ\text{C}$  ;  $V(F)=10 \text{ mL}$  ;  $F/\text{FF}=113 \text{ mol/mol}$  ;  $[\text{FF}]_0=0,1 \text{ M}$  ;  $m(\text{H-ZSM5})=0,5 \text{ g}$ .

Sur les 4 familles de zéolithes, nous avons constaté que la H-ZSM5 est celle qui permet d'atteindre un rendement maximal de 38% après 24 h de réaction avec une sélectivité relativement stable autour de 50% tout au long de la réaction. Par conséquent, nous avons essayé d'étudier davantage l'influence de la morphologie des cristaux de la ZSM5 sur son activité catalytique. Pour cela, nous avons comparé trois séries de ZSM5 préparées au laboratoire par trois méthodes différentes comme indiqué dans le Tableau 50.

**Tableau 50 :** Influence de la méthode de préparation sur morphologie des cristaux de la H-ZSM5.

| Méthode de préparation | Morphologie des cristaux        | Si/Al | $S_{BET}$        | $S_{ext}$        | Volume poreux     | Fraction des $\mu$ pores |
|------------------------|---------------------------------|-------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------|
|                        | ( $\mu m$ )                     |       | ( $m^2 g^{-1}$ ) | ( $m^2 g^{-1}$ ) | ( $cm^3 g^{-1}$ ) | (% $\mu$ pores)          |
| a) Conventiionnelle    | Larges et bien définis<br>3x0,5 | 28    | 380              | 67               | 0.21              | 50                       |
| b) Ensemencement       | Taille moyenne<br>1,8x0,1       | 30    | 500              | 109              | 0,53              | 37                       |
| c) Nano-cristaux       | Nano-cristaux<br><0,02          | 26    | 465              | 139              | 0,40              | 33                       |

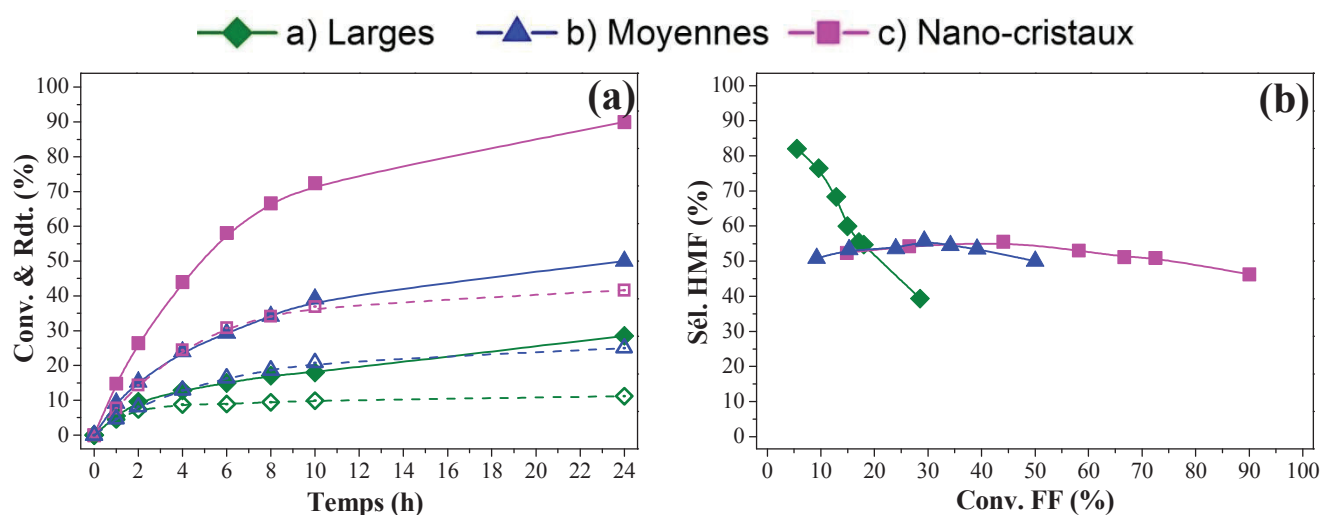
Les trois différentes méthodes utilisées permettent de synthétiser des H-ZSM5 avec des tailles de cristaux distinctes et des rapports Si/Al relativement proches. L'analyse des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de mesurer la dimension moyenne des cristaux obtenus par chaque méthode.



**Figure 31 :** Clichés MEB de la H-ZSM5 préparée par la méthode (a) conventionnelle, (b) d'ensemencement et (c) dite nano-cristaux.

La méthode conventionnelle [201] consiste en une synthèse hydrothermale en présence du bromure de tétrapropylammonium comme agent structurant ; et elle produit des cristaux larges et bien définis de dimensions 3x0,5  $\mu m$  (Figure 31a). La méthode d'ensemencement [202] donne des cristaux de taille moyenne de dimensions 1,8x0,1  $\mu m$  (Figure 31b). En revanche, la troisième méthode [203] consiste en une cristallisation hydrothermale d'un mélange homogène sursaturé de sulfate d'aluminium ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ), d'*ortho*-silicate de tétraéthyle (TEOS) et de tétrapropylammonium hydroxyde (TPAH) et permet d'obtenir des nano-cristaux de ZSM5 (Figure 31c). Seule l'acidité de la H-ZSM5 dite nano-cristaux a été mesurée, elle est de l'ordre de 740  $\mu mol H^+ g^{-1}$ .

Les résultats des tests catalytiques effectués en présence des trois ZSM5 sont regroupés dans la Figure 32.



**Figure 32 :** Influence de la morphologie des cristaux sur les performances de la H-ZSM5.

$T=90^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  ;  $F/FF=113\text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1\text{ M}$  ;  $m(\text{H-ZSM5})=0,5\text{ g}$ .

Les résultats présentés dans la Figure 32a montrent que la taille des cristaux de la ZSM-5 influence clairement les performances catalytiques de cette zéolithe en hydroxyméthylation du furfural. La présence de la H-ZSM-5 préparée de manière à produire des nano-cristaux, permet l'obtention du HMF avec une bonne sélectivité, >50% qui reste relativement constante au cours des 24 h de réaction.

**Tableau 51 :** Influence de la méthode de préparation de la ZSM5 sur la vitesse initiale de disparition du FF

| H-ZSM5             | $r_0(\text{FF})$<br>( $10^{-5}\text{ mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ) | $r_0(\text{FF})$<br>( $10^{-5}\text{ mol h}^{-1}(\text{m}^2)^{-1}$ ) | TOF<br>( $\text{h}^{-1}$ ) |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| a) Larges cristaux | 12,5                                                              | 0,18                                                                 | -                          |
| b) Moyens cristaux | 20,3                                                              | 0,18                                                                 | -                          |
| c) Nano-cristaux   | 31,1                                                              | 0,22                                                                 | 0,42                       |

Les trois zéolithes présentent des activités initiales différentes (Tableau 51). Cette différence est probablement due à la différence des surfaces externes des trois zéolithes si on considère que la réaction d'hydroxyméthylation est réalisée à la surface et non à l'intérieur des pores. Cette hypothèse est appuyée par le fait que la taille des pores de la ZSM5 (5,3x5,6 et 5,1x5,6 Å) ne permet pas la diffusion du HMF (5,9x9,3 Å) dans l'espace microporeux (voir § III. 2. 5). En l'occurrence, l'expression des vitesses initiales de disparition du furfural par rapport à la surface externe des trois ZSM5 donne une valeur identique pour la ZSM5 à larges et à moyens cristaux ( $0,18\text{ }10^{-5}\text{ mol h}^{-1}(\text{m}^2)^{-1}$ ) et une valeur légèrement supérieure pour celle avec des nano-cristaux. Cependant, il est difficile de proposer d'explication pour les différences de sélectivité initiale en HMF entre la ZSM5 à large cristaux et celles à moyens et à nano-cristaux.



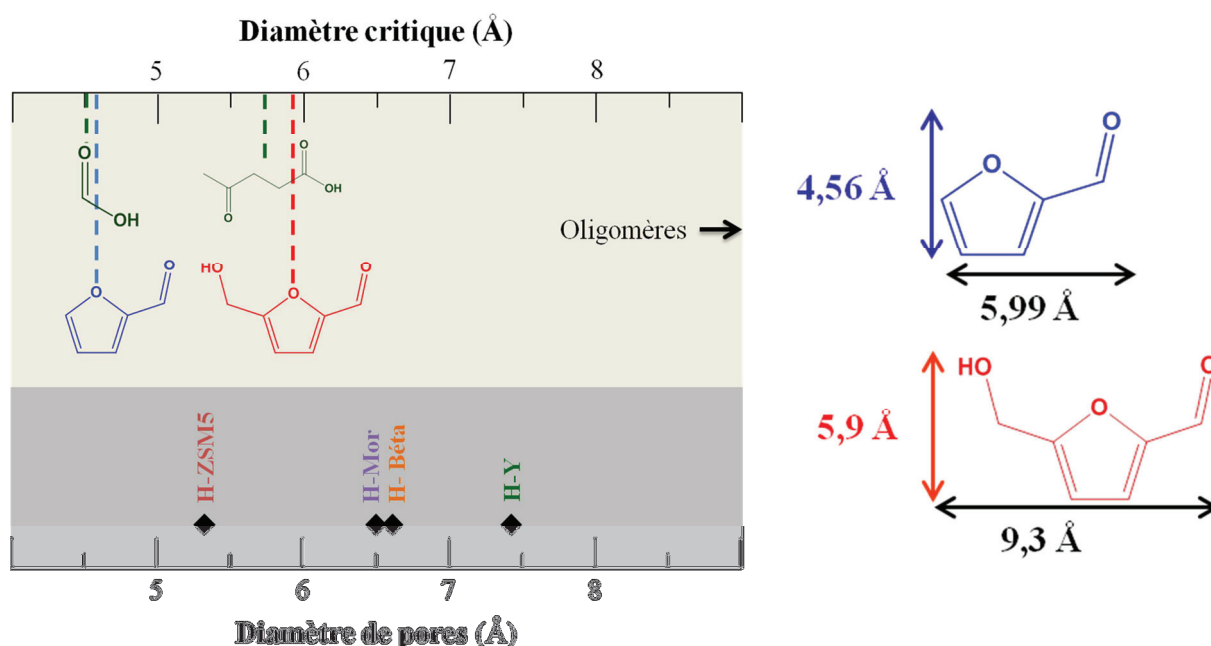
### III. 2. 5) Désactivation des zéolithes

Nous avons systématiquement observé, lors de l'utilisation des zéolithes une désactivation du catalyseur caractérisée par l'observation de deux faits :

- *Changement de coloration des zéolithes au cours de la réaction (noircissement dans le cas de la Beta), signe d'une forte adsorption de produits organiques sur le solide ;*
- *Ralentissement de la réaction accompagnée d'une sélectivité en HMF limitée à 55% dans le meilleur des cas. Une perte de sélectivité en HMF est observée à fortes conversions.*

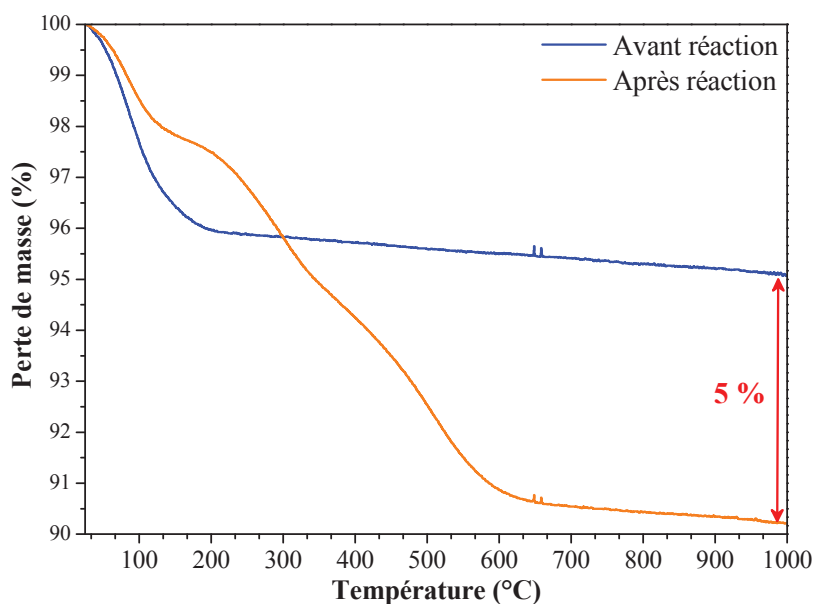
#### III.2.5.1) Dans le cas de zéolithes à pores moyens : ZSM5 (MFI)

La comparaison du diamètre de pores des zéolithes et des diamètres critiques des substrats et produits de la réaction (Figure 33) nous conduit à supposer que dans le cas de la ZSM5 (zéolithe à pores moyens) le HMF ne peut pas être formé ou se transformer vers des sous-produits (humines) à l'intérieur du réseau poreux qui peuvent inhiber l'activité catalytique. En parallèle, le formaldéhyde ayant accès à l'espace microporeux de la ZSM5, pourrait entraîner la désactivation de celle-ci en polymérisant à l'intérieur des canaux.



**Figure 33 :** Représentation schématique des diamètres de pores des zéolithes comparés aux diamètres critiques des substrats et produits de l'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde.

Dans la majorité des tests catalytiques effectués en présence de la H-ZSM5, le solide récupéré à la fin de la réaction est de couleur marron. La Figure 34 donne l'analyse thermogravimétrique du solide avant et après test. Le solide récupéré présente une allure complètement différente de la courbe de perte de poids de la zéolithe avant test.



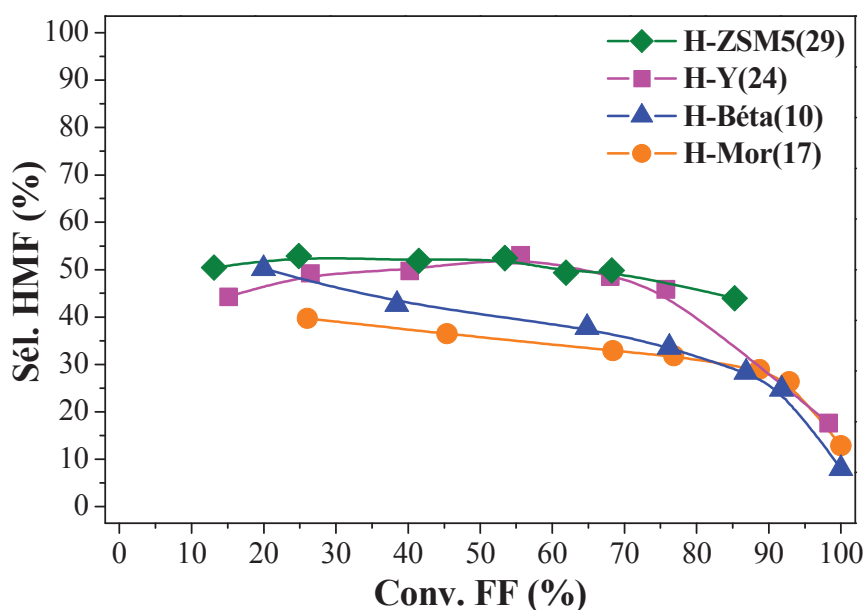
**Figure 34 :** Analyse thermogravimétrique sous flux d'air de la H-ZSM5(nano-cristaux) avant et après test catalytique.

Entre 25 et 150 °C la perte de masse est attribuée à l'humidité des deux solides, qui est de l'ordre de 4% pour la ZSM5 avant test. Pour la H-ZSM5 récupérée, la perte d'humidité est suivie d'une décomposition des composés organiques volatiles (furfural, HMF) jusqu'à 250 °C, température au-delà de laquelle les composés organiques moins volatiles commencent à se décomposer. A la fin de l'analyse, on constate que la différence de la perte de masse entre la H-ZSM5 récupérée après test et fraîche est de l'ordre de 5%<sub>pds</sub>.

### **III.2.5.2) Dans le cas des zéolithes à larges pores : Beta, Mordenite et Y**

Si on compare les diamètres critiques des molécules étudiées avec les diamètres de pores (Figure 33), contrairement à la ZSM5, la Mordénite, la Beta et la Y, zéolithes à larges pores devraient permettre théoriquement la diffusion du furfural et du HMF à l'intérieur du volume microporeux. Dans ce cas, l'hydroxyméthylation peut être effectuée à la surface de la zéolithe comme à l'intérieur des pores, et l'activité catalytique devrait être plus importante que celle observée en présence de la ZSM5. Ceci n'est pas réellement le cas vu que les tests catalytiques effectués en présence des zéolithes à larges pores montrent une plus faible activité pour la Mordénite et la Beta (TOF autour de  $0,4 \text{ h}^{-1}$  à Si/Al équivalent) par rapport à la zéolithe Y ( $0,81 \text{ h}^{-1}$ ). Pour cette dernière, la présence des supercages pourrait faciliter la formation des complexes intermédiaires. Par ailleurs, la Figure 35 montre qu'en présence des zéolithes à larges pores, les réactions consécutives de dégradation du HMF sont favorisées, en particulier à des conversions du furfural élevées comparées à la ZSM5. La stabilité de la sélectivité en HMF au cours du temps en présence de cette zéolithe à pores intermédiaires pourrait s'expliquer par la localisation de la réaction d'hydroxyalkylation préférentiellement en bouches de pores, facilitant la désorption du produit primaire d'hydroxyalkylation et limitant ainsi ses transformations successives.





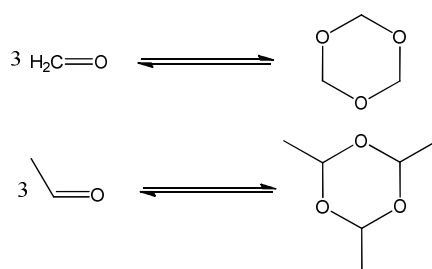
**Figure 35 :** Evolution de la sélectivité en HMF en fonction de l'avancement de la réaction.

$T=90^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  ;  $F/FF=113\text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1\text{ M}$  ;  $m(\text{H-Zéo})=0,5\text{ g}$ .

Les essais d'hydroxyméthylation par le formaldéhyde décrits jusqu'à présent montrent l'influence directe des différents paramètres de la réaction ( $T$ , temps de réaction, catalyseur) sur la sélectivité en HMF. Le paragraphe qui suit traitera de l'influence de la source de formaldéhyde (monomérique vs polymérique) sur l'activité catalytique des solides acides testés.

## IV Influence de la source du formaldéhyde

En milieu acide, les aldéhydes de faible poids moléculaire s'additionnent aisément pour former des acétals cycliques [204]. Par exemple l'acétaldéhyde forme le paralaldéhyde, et le formaldéhyde amène à la formation de trioxane (F3), comme présenté dans le Schéma 47.

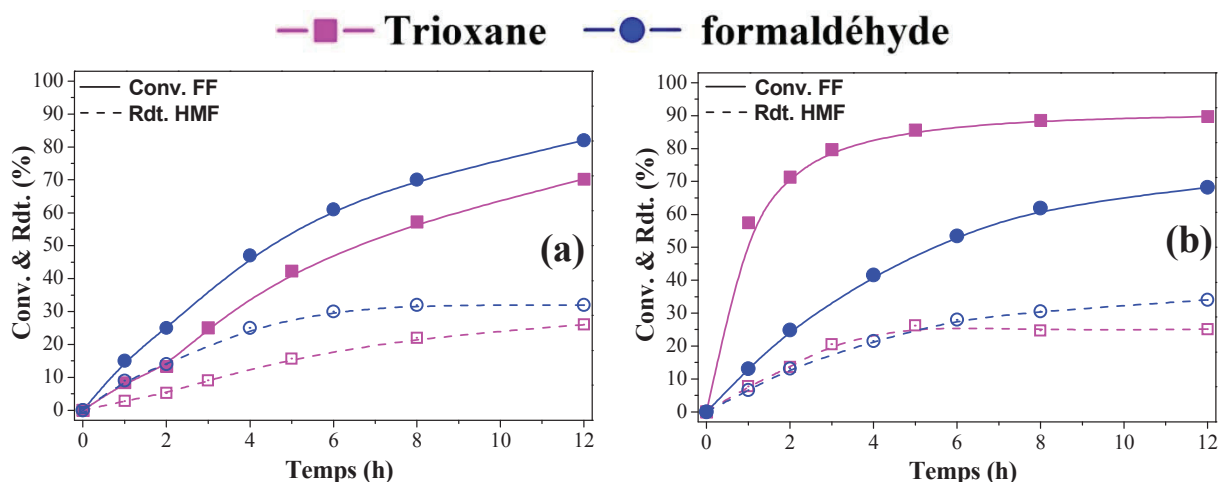


**Schéma 47 :** Réactions de trimérisation du formaldéhyde et d'acétaldéhyde.

Les trimères ainsi formés possèdent de plus hauts points d'ébullition ( $115^{\circ}\text{C}$  pour le trioxane) et sont préférentiellement employés aux monomères correspondants. Nous avons testé la réaction d'hydroxyméthylation du furfural par le trioxane dans les conditions standard en milieu aqueux en présence de l'Amberlyst 70 et la H-ZSM5(29). Le ratio molaire trioxane/furfural utilisé est de 20 mol/mol. Ce ratio est imposé par la solubilité du trioxane qui

ne dépasse pas 20% pds.

La Figure 36 compare les performances catalytiques en fonction de la source de formaldéhyde en présence de (a) Amberlyst 70 et (b) H-ZSM5(29).



**Figure 36 :** Influence de la source de formaldéhyde sur la réaction d'hydroxyméthylation du furfural en présence de l'Amberlyst 70 (a) et de la H-ZSM5(29) (b).

$T=90^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=10\text{ mL}$  ;  $F/FF=113\text{ mol/mol}$  -  $F3/FF=20\text{ mol/mol}$  ;  $[FF]_0=0,1\text{ M}$  ;  $m(\text{Cata.})=0,5\text{ g}$ .

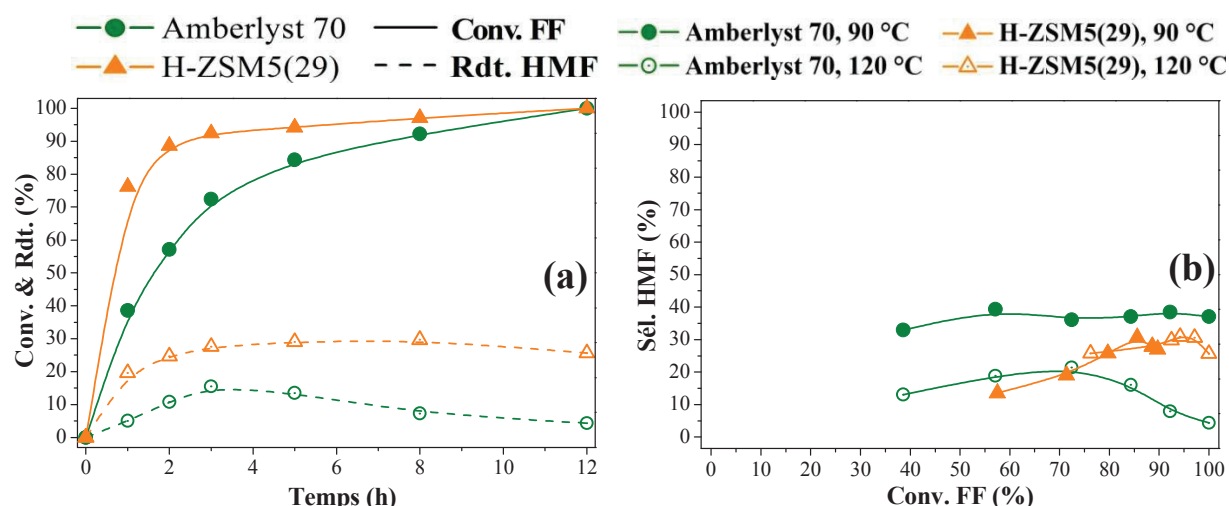
Malheureusement, les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la forme polymérisée du formaldéhyde n'apporte aucune amélioration de la sélectivité de la réaction. Le suivi cinétique de la réaction en présence de l'Amberlyst 70 montre que la réaction est lente au cours des premières heures et qu'elle s'accélère après 3 heures (Figure 36a). Ce comportement peut s'expliquer par le fait que la réaction se passe en deux étapes :

- *Dépolymérisation du trioxane en formaldéhyde ;*
- *Formation du carbocation par protonation du formaldéhyde et substitution électrophile sur le cycle furanique.*

En présence de la H-ZSM5(29), on constate que le furfural est plus rapidement converti au début de la réaction en partant de la forme polymérisée du furfural (Figure 36b). En revanche, le HMF est produit avec des sélectivités relativement faibles comparées à celles obtenues en utilisant formaldéhyde aqueux (monomère). On constate aussi qu'en milieu trioxane que la H-ZSM5(29) est rapidement désactivée pour produire le HMF et le solide récupéré à la fin de la réaction est de couleur noirâtre.

L'avantage de remplacer le formaldéhyde par le trioxane est aussi qu'il possède un point d'ébullition supérieur à celui du formaldéhyde ( $115^{\circ}\text{C}$ ), ce qui permet de travailler en milieu aqueux à des températures plus élevées dans l'espoir d'améliorer l'hydroxyméthylation en HMF et de tester ensuite la réaction en réacteur batch pressurisé.

Nous avons testé l'hydroxyméthylation du furfural par le trioxane à  $120^{\circ}\text{C}$  en présence de l'Amberlyst 70 et la H-ZSM5. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure 37.



**Figure 37 :** Influence de la température sur l'hydroxyméthylation du furfural par le trioxane.

$T=120^{\circ}\text{C}$  ;  $V(\text{H}_2\text{O})=10\text{ mL}$  ;  $[\text{FF}]_0=0,1\text{ M}$  ;  $\text{F3/FF}=20\text{ mol/mol}$  ;  $m(\text{cata.})=0,5\text{ g}$ .

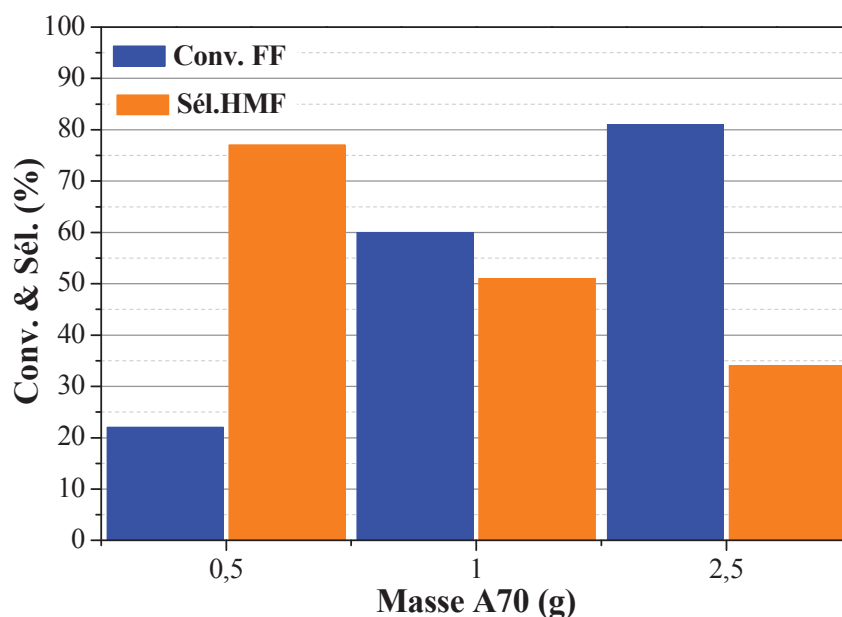
Au cours des tests catalytiques effectués à des températures supérieures à  $100^{\circ}\text{C}$ , nous avons observé un dépôt de cristaux blancs sur le serpentin du réfrigérant, ce qui n'était pas le cas à  $90^{\circ}\text{C}$  par exemple. Ce dépôt correspond probablement au trioxane et/ou à d'autres produits de polymérisation du formaldéhyde. L'analyse de certains prélèvements montre que le trioxane introduit initialement est converti à hauteur de 97% après 8 h de réaction, et que la quantité du formaldéhyde présent en solution ne dépasse pas 5% de la quantité de trioxane introduite initialement.

En présence de l'Amberlyst 70, l'augmentation de température ne permet pas d'améliorer la sélectivité en HMF. Au contraire, on observe une baisse significative de la sélectivité en HMF de 40% à  $90^{\circ}\text{C}$  à 5% à  $120^{\circ}\text{C}$  à conversion totale (Figure 37b). Cependant, la H-ZSM5(29) est très active au début de la réaction. Environ 90% de furfural sont convertis après 2 h de réaction. Au-delà, la zéolithe ne semble plus active et est vraisemblablement désactivée (Figure 37a). La sélectivité en HMF obtenues à  $120^{\circ}\text{C}$  sont légèrement supérieures à celle obtenue à  $90^{\circ}\text{C}$ .

## V Hydroxyméthylation du furfural en réacteur batch sous pression

### V. 1 Par le formaldéhyde

L'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde a aussi été testée en réacteur batch sous pression. Nous avons gardé le même ratio molaire F/FF, la même concentration initiale de furfural dans un volume de 50 mL (au lieu de 10 mL en ballon). Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la masse de l'Amberlyst 70 en milieu formaldéhyde (monomère) aqueux. La Figure 38 regroupe les résultats obtenus sous 20 bar d'argon et à  $100^{\circ}\text{C}$  après 6 h de réaction.

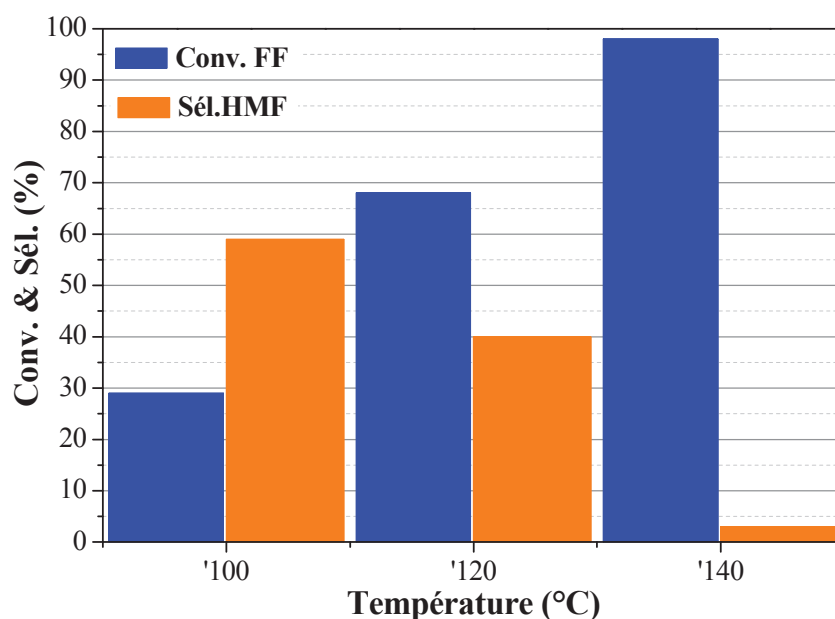


**Figure 38 :** Influence de la masse de l'Amberlyst 70 sur l'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde.

$T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $V(F)=50\text{ mL}$  ;  $C_0(FF)=0,1\text{ M}$  ;  $F/FF=113$  ; **6h**.

En diminuant encore plus la masse de l'Amberlyst 70, en présence de 0,5 g, la sélectivité en HMF augmente jusqu'à atteindre 77% à 22 % de conversion. Ceci montre que la sélectivité en HMF diminue avec la conversion au profit des réactions secondaires.

Nous avons ensuite augmenté la température à 100, 120 et 140 °C afin d'étudier l'effet de la température sur l'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde en réacteur batch. La Figure 39 regroupe les résultats obtenus en présence de 0,5 g de l'Amberlyst 70 à différentes températures.



**Figure 39 :** Influence de la température sur l'hydroxyméthylation du furfural par le formaldéhyde en présence de l'Amberlyst 70.

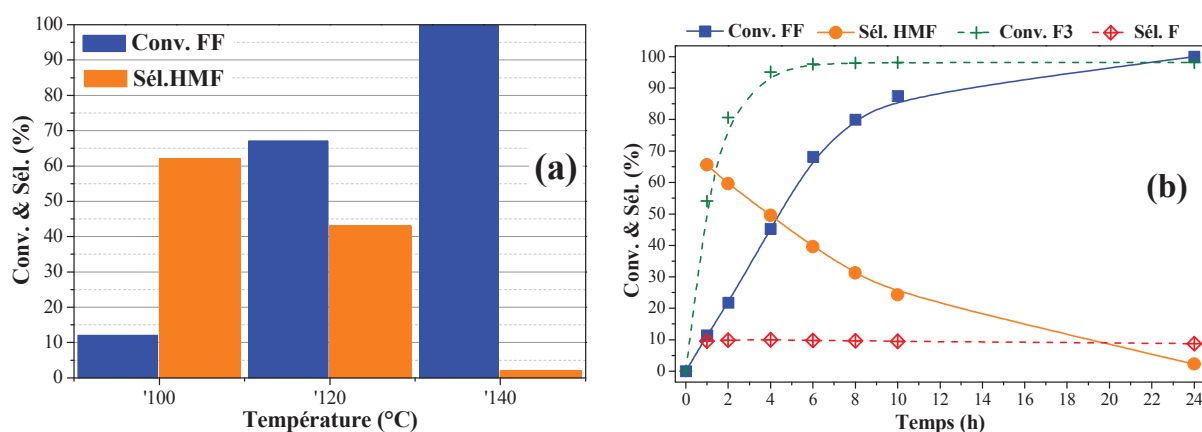
$$V(F)=50 \text{ mL} ; C_0(FF)=0,1 \text{ M} ; F/FF=113 ; m(A70)=0,5 \text{ g} ; 6h.$$

Nous observons que la conversion du furfural évolue logiquement avec la température, mais qu'une baisse de la sélectivité est associée. L'analyse des bruts réactionnels montre la présence des produits de réhydratation du HMF ainsi que de la 2-pentanone qui peut provenir de la dégradation du furfural.

### V. 2 Par le trioxane

L'hydroxyméthylation du furfural par le trioxane a été effectuée en réacteur batch sous pression en présence de l'Amberlyst 70, la ZSM5 et la bêta.

En présence de l'Amberlyst 70, la conversion du furfural évolue en fonction de la température. Cette évolution est accompagnée d'une perte de sélectivité en HMF qui passe de 62 % à 100 °C à 43% à 120 °C puis à 2% à conversion totale à 140 °C (Figure 40a). La perte de sélectivité est due, comme en présence du formaldéhyde, aux réactions secondaires de dégradations du furfural et du HMF.

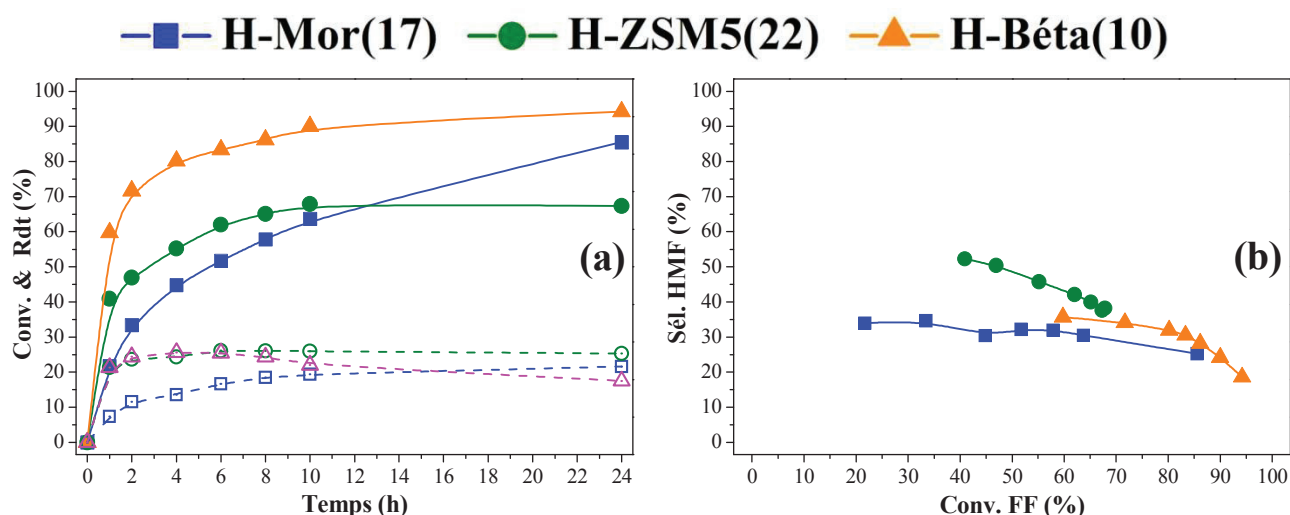


**Figure 40 :** Hydroxyméthylation du furfural par le trioxane en réacteur batch en présence de l'Amberlyst 70. (a) influence de la température de la réaction après 6 h, (b) suivi cinétique de la réaction à 120 °C.

$$V(F)=50 \text{ mL} ; [FF]=0,1 \text{ M} ; F3/FF=20 ; m(A70)=0,5 \text{ g}.$$

Le suivi cinétique de la réaction à 120 °C montre que la sélectivité en HMF est maximale en début de réaction (66%). En fonction de l'avancement de la réaction, cette sélectivité diminue rapidement jusqu'à 25% à 80% de conversion après 10 h et tombe à 2% à conversion totale après 24 h. Au cours de la réaction, le trioxane est complètement converti après 6 h de réaction et la quantité de formaldéhyde détectée ne dépasse pas 10 % du trioxane initialement introduit (Figure 40b).

La Figure 41 regroupe le suivi cinétique de la réaction en présence des zéolithes acides : la H-Mor(17), la H-ZSM5n(22) et la H-Beta(10), dans les mêmes conditions utilisées en présence de l'Amberlyst 70.



**Figure 41 :** Hydroxyméthylation du furfural par le trioxane en présence des zéolithes acides.

$T = 120^{\circ}\text{C}$ ,  $V(F) = 50\text{ mL}$ ;  $C_0(FF) = 0,1\text{ M}$ ;  $F3/FF = 20$ ;  $m(H\text{-Zéo}) = 0,5\text{ g}$ .

La Figure 41a montre que la H-Béta et la H-ZSM5 présentent une activité catalytique supérieure à celle de la H-Mor en début de réaction. Ceci est confirmé par le calcul des vitesses initiales de disparition du furfural et les TOFs correspondants (Tableau 52).

**Tableau 52 :** Vitesses initiales de disparition du furfural et TOFs correspondants à  $120^{\circ}\text{C}$  en présence de la H-Mor, la H-ZSM5n et la H-Béta.

| Zéolithe   | $r_0(FF)$<br>( $10^{-5}\text{ mol h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ) | TOF<br>( $\text{h}^{-1}$ ) |
|------------|------------------------------------------------------------|----------------------------|
| H-Mor(17)  | 47,8                                                       | 0,37                       |
| H-ZSM5(22) | 90                                                         | 1,21                       |
| H-Béta(10) | 131,5                                                      | 0,37                       |

La baisse de la vitesse au cours du temps dans le cas de la H-Mor est moins importante. Les rendements en HMF obtenus en présence de la H-Béta et la H-ZSM5n sont relativement proches au début de la réaction contrairement à la H-Mor où les rendements en HMF sont deux fois moins importants. Par ailleurs, le trioxane est quasiment totalement converti (>99%) après 1 h en présence de la ZSM5n et la Beta. En présence de la Mor, cette conversion n'est pas atteinte après 24 h de réaction (seulement 84%).

La désactivation des zéolithes Beta et ZSM5 est généralement due à un empoisonnement des sites acides par une forte adsorption sur la surface du solide des substrats et produits de la réaction. Dès les premiers prélèvements, les suspensions prélevées sont de couleur noirâtre et l'analyse TG des solides récupérés à la fin de la réaction montre qu'une quantité importante de produits organiques est présente dans le solide.

### Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les résultats obtenus lors de l'étude de la réaction d'hydroxyméthylation du furfural en milieu aqueux par le formaldéhyde et en présence de catalyseurs solides.

Cette étude confirme certains résultats évoqués dans l'étude bibliographique à savoir les problèmes de sélectivité en produits désirés posés par l'hydroxyméthylation des composés aromatiques en présence de dérivés carbonylés, accentués par la température et des temps de contact relativement longs.

En effet, de cette étude il ressort principalement la difficulté de produire le HMF avec une bonne sélectivité et de favoriser la réaction d'hydroxyméthylation par rapport aux réactions successives de réhydratation du HMF ou parallèles de résinification qui peuvent conduire à la formation des humines. Ces réactions parasites provoquent une désactivation des catalyseurs. Cette désactivation semble plus importante dans le cas des catalyseurs microporeux (Zéolithes) où des analyses post-réaction ont pu confirmer la présence de dépôts organiques sur la surface de ces catalyseurs.

Neomains, nous avons pu obtenir un rendement en HMF quatre fois plus important que celui rapporté dans la littérature (40% vs 10%). En présence de la ZSM5 un rendement de 40% en HMF est obtenu à 90% de conversion de furfural à 90°C après 12 h de réaction.

Les essais de substitution du formaldéhyde aqueux par le trioxane (trimère) n'ont pas été concluants. L'élimination du méthanol (inhibiteur de polymérisation du formaldéhyde) et l'augmentation de la température en réacteur batch n'ont pas permis d'améliorer la sélectivité en HMF.

## Références

- <sup>186</sup> J. G. M. Winkelman, O. K. Voorwinde, M. Ottens, A. A. C. M. Beenackers, L. P. B. M. Janssen, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 4067-4076.
- <sup>187</sup> C. Yao, Y. Shin, L. O. Wang, C. F. Windisch, W. Samuels, B. W. Arey, C. Wang, W. M. Risen, G. J. Exarhos, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15141-15145.
- <sup>188</sup> S. K. R. Patil, C. R. F. Lund, *Energy Fuels* 25 (2011) 4745-4755.
- <sup>189</sup> I. van Zandvoort, Y. Wang, C.B. Rasrenda, E. R. H. van Eck, P. C. A. Bruijninx, H. J. Heeres, B. M. Weckhuysen, *ChemSusChem*. 6 (2013) 1745-1758.
- <sup>190</sup> C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, *Non-Radical Polymerisation*, Vol. 15, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- <sup>191</sup> L. M. Azofra, I. Alkorta, J. Elguero, A. Toro-Labbé, *J. Phys. Chem.* 116 (2012) 8250-8259.
- <sup>192</sup> K. Tanabe, W.F. Hölderich, *Appl. Catal. A : Gen.*, 181 (1999) 399.
- <sup>193</sup> M. E. Sad, C. L. Padro, C.R. Apesteguia, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 720-728.
- <sup>194</sup> J. A. Melero, R. van Grieken, G. Morales, V. Nuno, *Catal. Commun.* 5 (2004) 131-136.
- <sup>195</sup> C. Moreau, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Top. Catal.* 27 (2004) 11-30.
- <sup>196</sup> L. Hu, G. Zhao, W. Hao, X. Tang, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *RSC Adv.* 2 (2012) 11184-11206.
- <sup>197</sup> M. Guisnet and FR Ribeiro, *Les zéolithes : Un nanomande au service de la catalyse*, EDP Sciences, 2006.
- <sup>198</sup> T. F. Nagy, S. D. Mahanti, J. L. Dye, *Zeolithes* 19 (1997) 57-64.
- <sup>199</sup> J. A. martens, W. Souverijns, W. van Rhyn, P.A. Jacobs, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, J. Weithkamp (Eds), VCH, Weinheim, 1997.
- <sup>200</sup> E. Bourgeat-Lami, P. Massani, F. Di Renzo, F. Fajula, T. Des Courieres, *Catal. Letters* 5 (1990) 265-272.
- <sup>201</sup> M. Ghamami, L. B. Sand, *Zeolithes* 3 (1983) 155-162.
- <sup>202</sup> D. Mravec, D. Riecanova, J. Ilavsky, J. Majling, *Chem. Papers.* 45 (1991) 27-33.
- <sup>203</sup> R. Van Grieken, J.L. Sotelo, J.M. Menéndez, J.A. Melero, *Micro. Meso. Mat.* 39 (2000) 135-147.
- <sup>204</sup> W. K. Busfield, D. Merigold, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 65-76.





## **Chapitre IV : Oxydation catalytique en milieu aqueux alcalin par l'oxygène de l'air du HMF**

### **Résumé**

Dans ce chapitre sont présentés dans un premier temps les résultats catalytiques en oxydation du HMF en milieu aqueux (avec ou sans ajout de base) en présence des catalyseurs monométalliques Pt-, Ru- et Pd- supportés (charbons et oxydes) préparés par différentes méthodes. La deuxième partie est consacrée à l'influence de la promotion des catalyseurs au platine par le bismuth en milieu aqueux alcalin. Enfin, la troisième partie traite de la stabilité des catalyseurs bimétalliques et des essais d'oxydation en réacteur à flux continu.



# I Partie 1 : Oxydation aérobie du HMF en réacteur fermé en présence de catalyseurs monométalliques

## Introduction

La réaction d'oxydation du HMF est souvent réalisée en phase aqueuse en milieu basique très dilué (0,02 à 2%pds) dans des conditions de pression et de température relativement douces ( $T < 100^\circ\text{C}$ ,  $P < 10$  bar d'oxygène, cf. partie bibliographique). La sélectivité de la réaction en FDCA dépend de la nature du métal, du support utilisé et de la méthode de préparation du catalyseur métallique et du pH du milieu.

### I. 1 Catalyseurs monométalliques supportés sur charbons

#### I. 1. 1) Description des catalyseurs monométalliques

##### *I.1.1.1) Préparation par échange cationique (ech)*

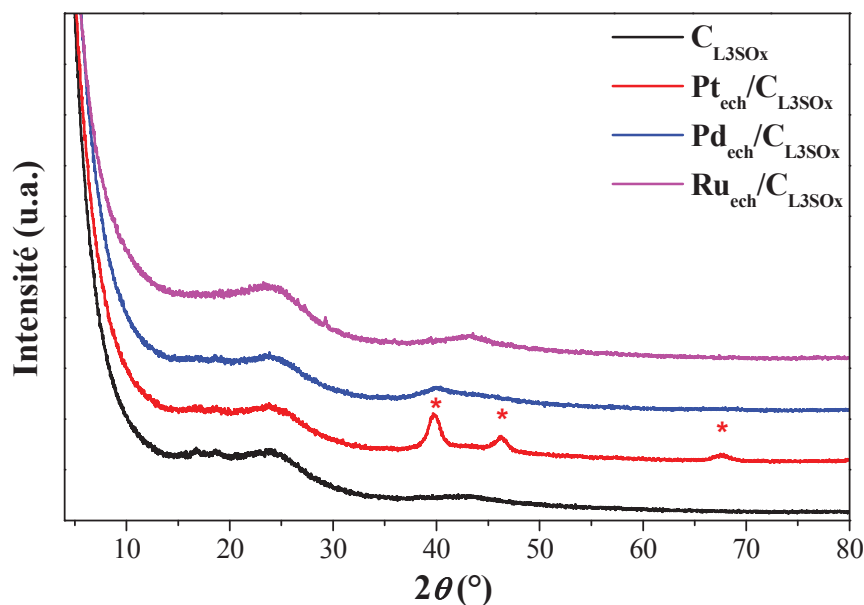
Les métaux (Pt, Pd et Ru) supportés sur charbons sont préparés par deux méthodes différentes. Dans un premier temps, les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'échange cationique (*ech*) sur le charbon CECA L3S pré-oxydé (dont les caractéristiques ont déjà été décrites dans le Tableau 32 § II.2.3.1). Le Tableau 53 regroupe les catalyseurs monométalliques préparés par échange cationique (*ech*). Les Figure 42 et Figure 43 présentent les diffractogrammes des catalyseurs préparés et la distribution de leurs tailles de particules déterminée à partir des clichés MET, respectivement.

**Tableau 53** : Catalyseurs monométalliques (Ru, Pd, Pt) préparés par échange cationique.

| Catalyseur                                    | Taille de cristallites <sup>a</sup><br>(nm) | Taille de particules <sup>b</sup><br>(nm) | Dispersion <sup>c</sup><br>(%) |
|-----------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>3,3%Pt<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub></b> | ~5                                          | 5,9±1,4                                   | 5                              |
| <b>3,3%Pd<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub></b> | n.d                                         | -                                         | 15                             |
| <b>2,4%Ru<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub></b> | n.d                                         | 2,2±0,6                                   | 13                             |

<sup>a</sup> DRX, <sup>b</sup> TEM, <sup>c</sup> Chimisorption CO, n.d : non détecté.

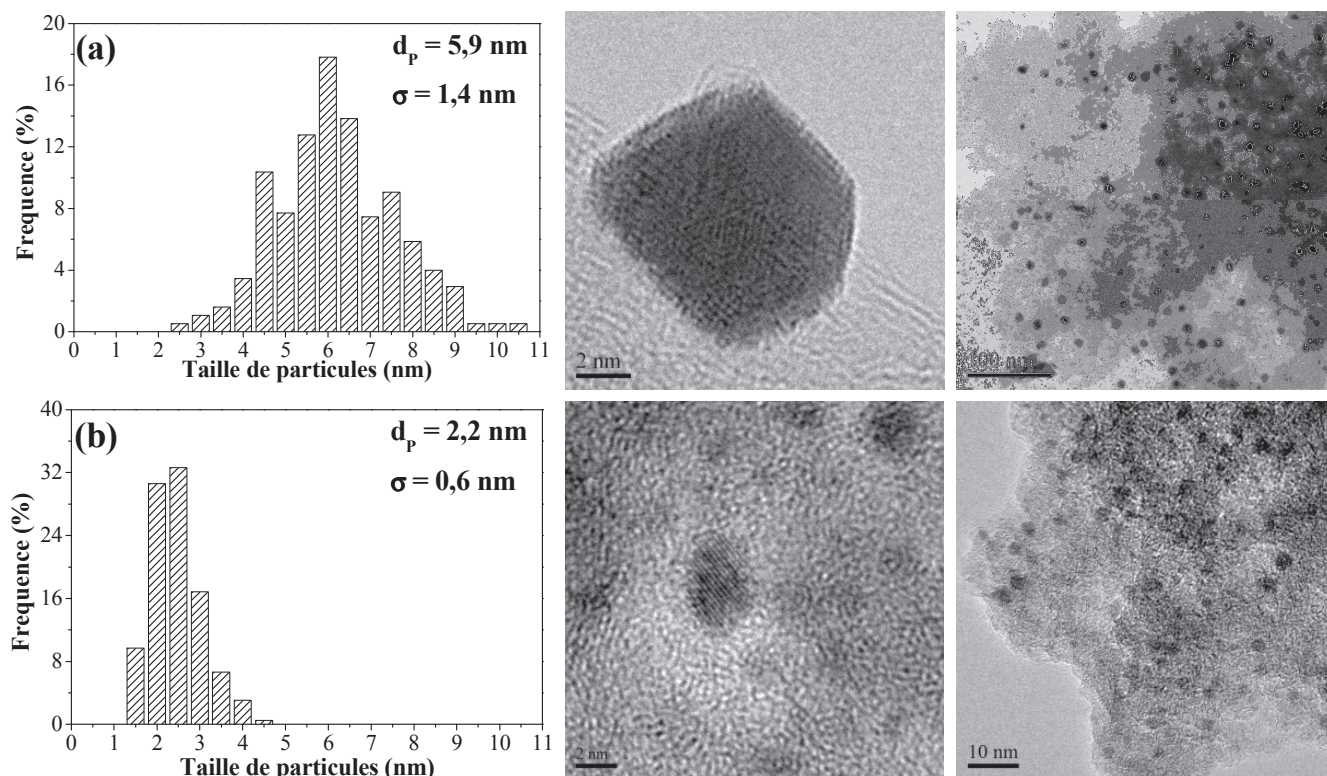
L'analyse des diffractogrammes des trois catalyseurs préparés montre que dans le cas du platine, de grosses cristallites sont formées (~5 nm avec une large hétérogénéité de la taille, calculé par la méthode de Reitveld), comparé aux catalyseurs au Pd et au Ru où aucune raie pouvant être attribuée au métal déposé n'a été détectée (Figure 42). En parallèle, les mesures de la dispersion métallique par chimisorption de CO ont montré que le Pt/C<sub>L3SOx</sub> présente une faible dispersion métallique comparée aux catalyseurs Pd/C<sub>L3SOx</sub> et Ru/C<sub>L3SOx</sub> (Tableau 53).



**Figure 42 :** Diffractogrammes de catalyseurs monométalliques (Pt-, Pd- et Ru-) préparés par échange cationique, supportés sur charbon L3S pré-oxydé.

*\* Angles de diffraction du Pt*

Les résultats d'analyse DRX et chimisorption de CO sont confirmés par microscopie électronique à transmission dont les clichés démontrent la présence de grosses particules ( $5,9 \pm 1,4$  nm) de Pt avec une large distribution de taille, alors que la distribution de taille de particules de Ru est centrée aux alentours de 2 nm (Figure 43).



**Figure 43 :** Clichés MET de (a) 3,3%Pt<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> et (b) 2,4%Ru<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> et leur distribution de taille de particules.

***1.1.1.2) Préparation par imprégnation et réduction en phase aqueuse***

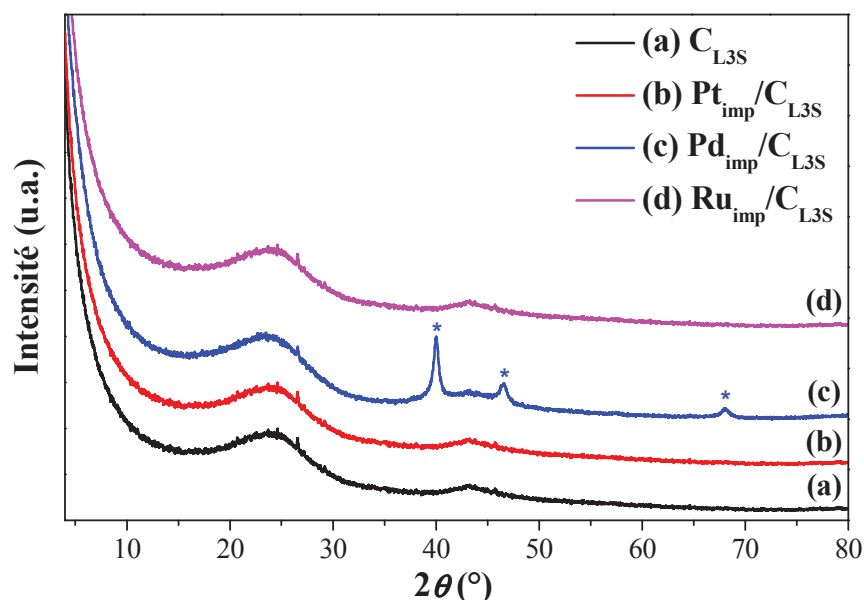
Contrairement à l'échange cationique, la préparation des catalyseurs par imprégnation et réduction en phase liquide ne nécessite pas la création de sites d'échange (fonctions oxygénées) pour déposer le métal sur la surface du charbon. L'imprégnation liquide du charbon avec le sel précurseur ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$ ) suivie d'une réduction *in-situ* par ajout de solution aqueuse de formaldéhyde (à 37%) en milieu basique permet de synthétiser des catalyseurs monométalliques Pt- et Ru- avec des petites tailles de cristallites (Tableau 54). Ces résultats ont été confirmés par la chimisorption de CO qui a permis de calculer des dispersions métalliques de l'ordre de 60% pour  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  et 69% pour  $\text{Ru}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$ .

**Tableau 54 :** Catalyseurs monométalliques (Ru, Pd, Pt) préparés par imprégnation liquide.

| Catalyseur                                  | Taille de cristallites <sup>a</sup><br>(nm) | Taille de particules <sup>b</sup><br>(nm) | Dispersion <sup>c</sup><br>(%) |
|---------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| <b>3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub></b> | n.d                                         | 1,9±0,7                                   | 60                             |
| <b>2,8%Pd<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub></b> | 8±2                                         | -                                         | 7                              |
| <b>3,7%Ru<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub></b> | n.d                                         | 1,9±0,5                                   | 69                             |

<sup>a</sup> DRX, <sup>b</sup> TEM, <sup>c</sup> Chimisorption CO, n.d : non détecté.

En revanche, malgré plusieurs tentatives, le catalyseur  $\text{Pd}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  présente une anisotropie de taille de cristallites (Figure 44). La taille apparente des cristallites est de l'ordre de 8±2,6 nm (1er raie autour de 11 nm, 2ème et 3ème pics respectivement vers 7 et 6 nm) et une dispersion métallique d'environ 7% seulement.



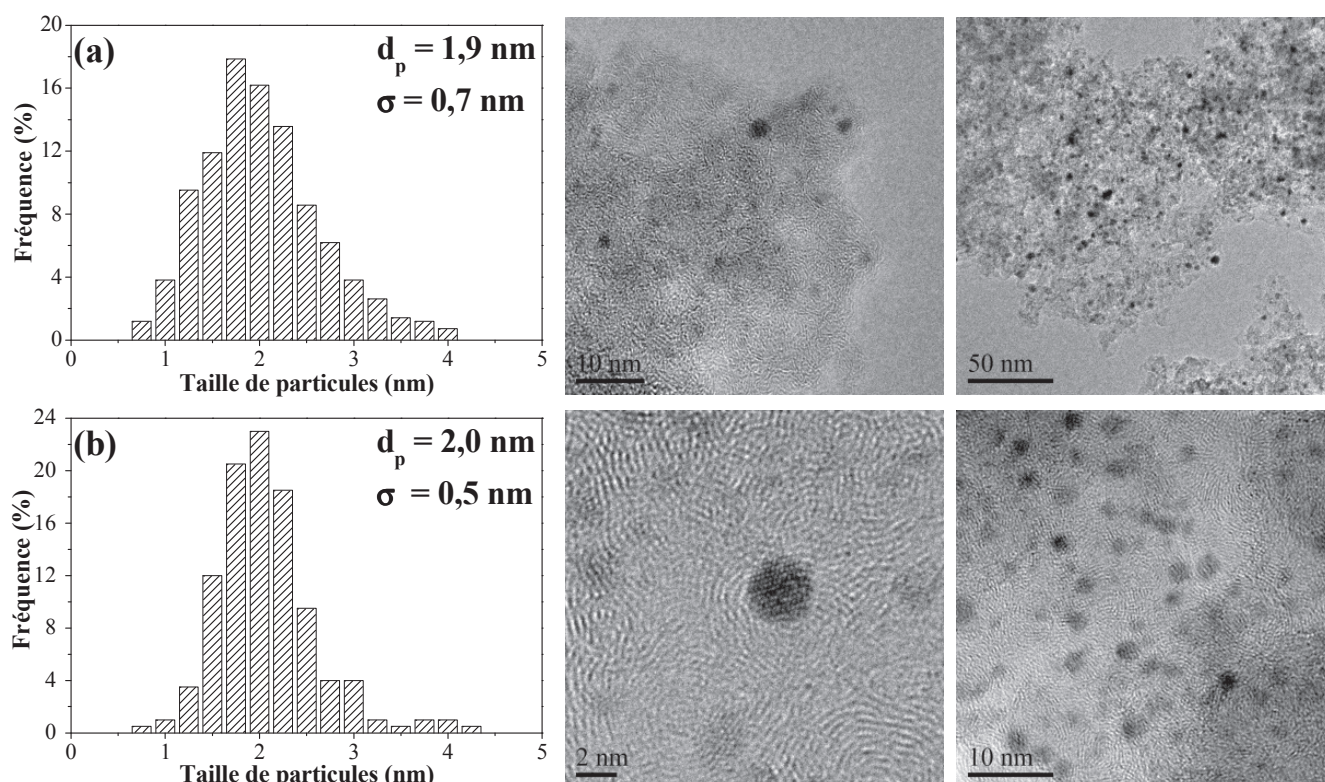
**Figure 44 :** Diffractogrammes de catalyseurs monométalliques (Pt-, Pd- et Ru-) préparés par imprégnation et réduction en phase liquide, supportés sur charbon L3S.

\* Angles de diffraction du Pd

La distribution de la taille des particules et quelques clichés de MET sont donnés dans



la Figure 45. Ces clichés montrent que la méthode d'impregnation liquide permet une bonne dispersion (comme indiqué par chimisorption de CO) du Pt et du Ru sur la surface du charbon avec une distribution de taille de particules relativement homogène (autour de 2 nm).



**Figure 45 :** Clichés MET de (a) 3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub> et (b) 3,7%Ru<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub> et leurs distributions de tailles de particules.

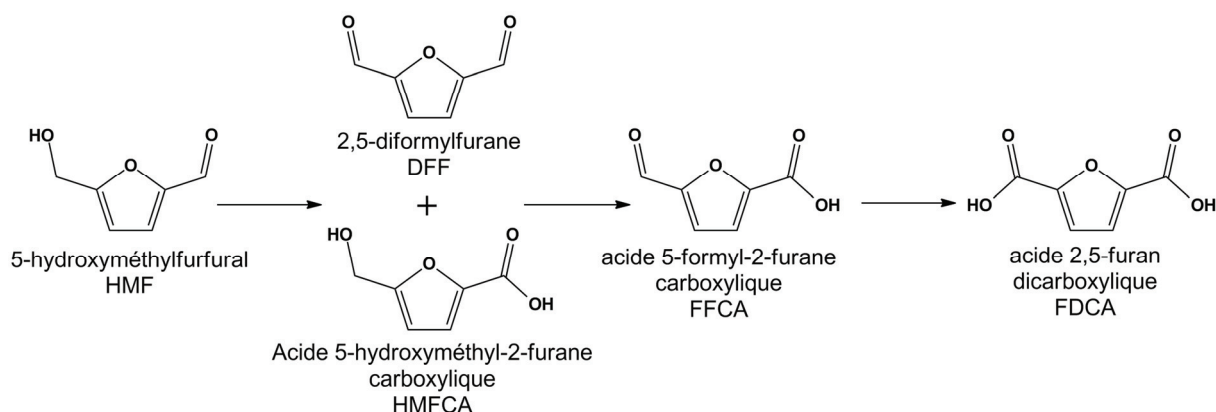
### I. 1. 2) Performances catalytiques

#### I.1.2.1) Conditions opératoires

Les tests catalytiques d'oxydation du HMF ont été réalisés avec des solutions aqueuses diluées (0,1 mol L<sup>-1</sup> HMF), en raison de la faible solubilité du diacide FDCA (< 1 g L<sup>-1</sup> à 25°C à pH neutre) à une température de 100°C sous une pression de 10 à 40 bar d'air. Le rapport molaire HMF/Métal est de 100 dans les conditions standard. La quantité de base ajoutée sous forme de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est exprimée en rapport molaire base/HMF.

Dans une réaction standard, le réacteur est chargé avec 150 mL d'une solution aqueuse de HMF (2g) et une quantité de catalyseur correspondant au rapport molaire HMF/Métal de 100 et évidemment la quantité de base souhaitée (dans le cas des tests en milieu aqueux alcalin). Après purge deux fois à 20 bar d'air, l'autoclave est pressurisé à la pression d'air souhaitée, puis le système est chauffé sous agitation (900 tpm) jusqu'à 100 °C. Des prélèvements de la phase liquide sont réalisés périodiquement et analysés par CLHP et COT (comme détaillé dans la partie expérimentale).

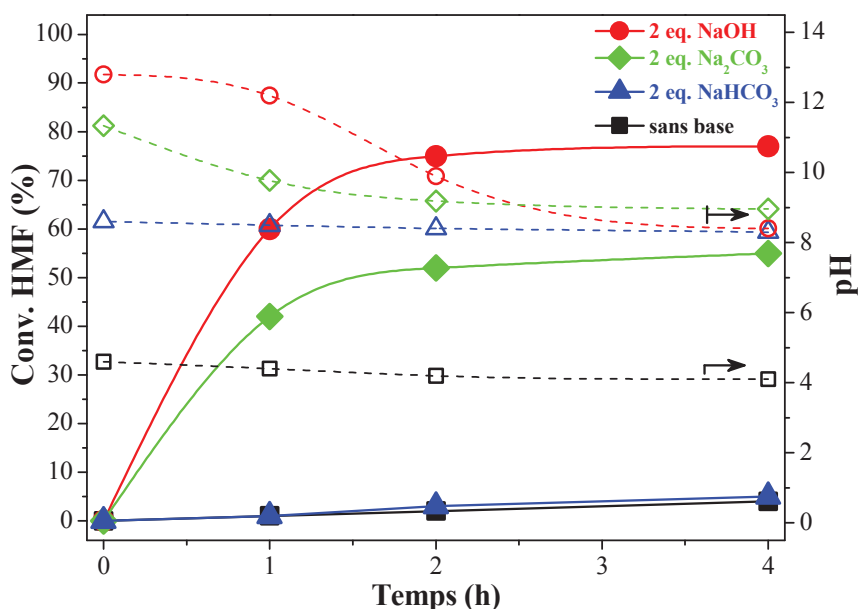
L'oxydation du HMF passe par plusieurs intermédiaires, et les différents produits de la réaction sont intégralement quantifiés par CLHP. Le Schéma 48 rappelle la réaction d'oxydation du HMF.



**Schéma 48** : Schéma réactionnel de l'oxydation du HMF.

### 1.1.2.2) Tests à blanc

Nous avons dans un premier temps effectué des tests à blanc (sans ajout de catalyseur) à 100 °C et sous 10 bar d'air en milieu aqueux neutre et en présence de base ajoutée. Nous avons testé trois bases, une base forte (NaOH) et deux bases faibles (NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui présentent des constantes pK<sub>a</sub> différentes. La Figure 46 montre l'effet de la nature de la base ajoutée sur la dégradation du HMF, et l'évolution du pH au cours de la réaction.

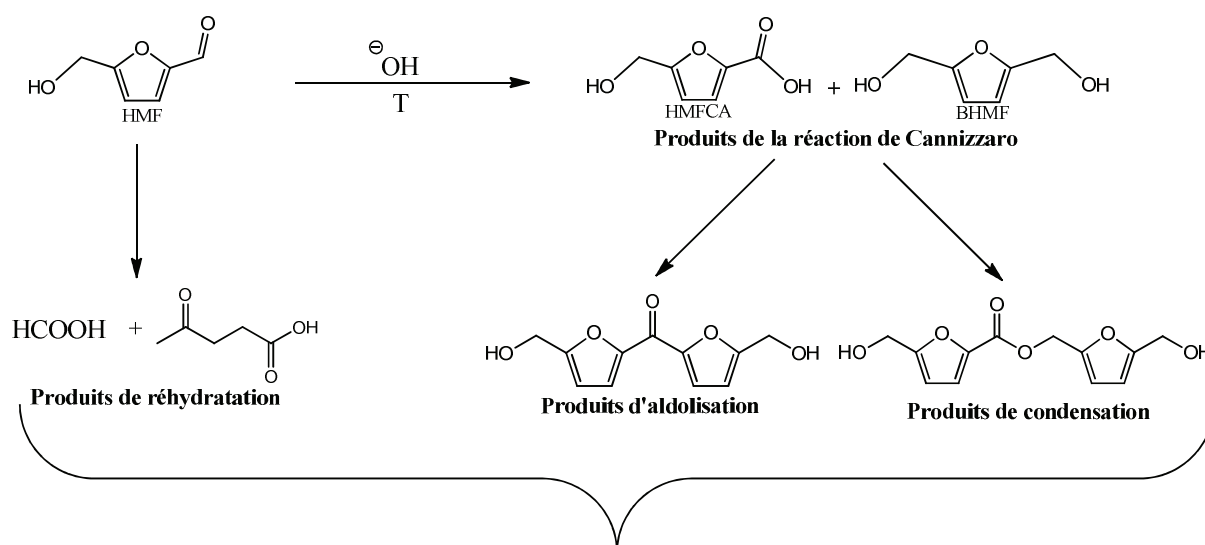


**Figure 46** : Tests à blanc : effet de la nature de la base ajoutée sur la dégradation du HMF.

100 °C, 10 bar d'air, 0,1 M HMF. Sans catalyseur.

L'analyse CLHP détecte le HMFCFA et le BHMF dans les bruts réactionnels avec des rendements qui ne dépassent pas 10%, indiquant que ces intermédiaires ne sont pas stables et réagissent rapidement pour former d'autres produits comme proposé dans le Schéma 49.





### Humines et polymères insolubles

**Schéma 49 :** Voies possibles de dégradation du HMF à température élevée (>100 °C) et à pH fortement alcalin.

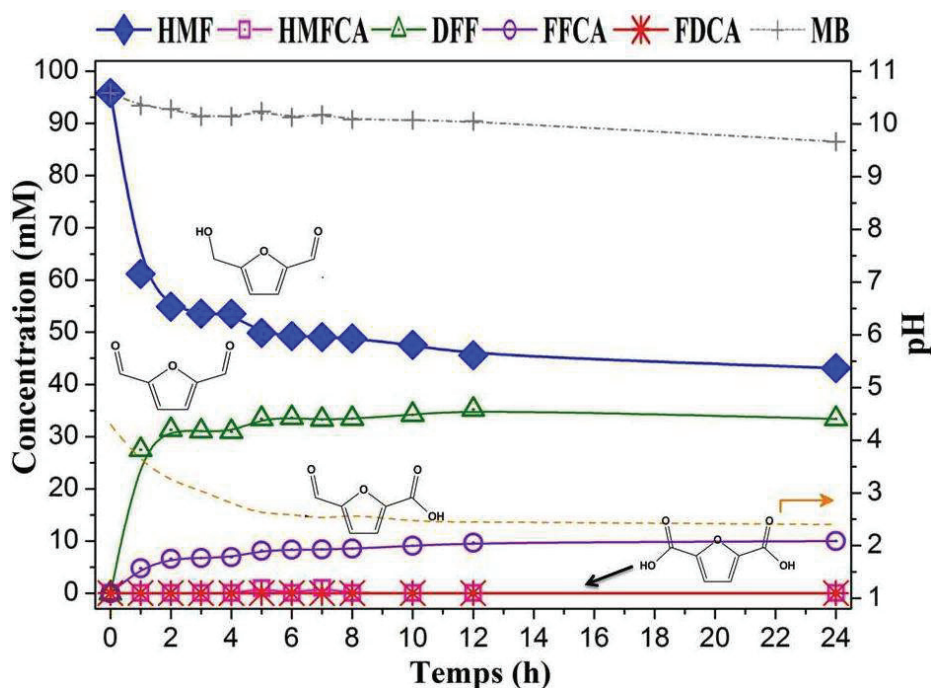
L'analyse des bruts réactionnels indique qu'à pH élevé (>11), le HMF peut se dégrader suivant deux voies (Schéma 49) :

- Par ouverture du cycle furanique et formation de l'acide lévulinique et de l'acide formique
- Par réaction de Cannizzaro, favorisée en milieu alcalin fort, pour donner l'acide 5-hydroxyméthyl-2-furane carboxylique (HMFCa) et 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF) par disproportionation du groupement aldéhyde.

La dégradation du HMF dans ces essais à blanc est accompagnée d'un changement de coloration du milieu réactionnel. En présence de NaOH et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ce changement de coloration est observé dès le début de la réaction (la solution passe de jaune clair à brun-noir).

#### 1.1.2.3) Oxydation du HMF en milieu neutre

Une première série de tests catalytiques a été effectuée en présence des catalyseurs préparés par échange cationique en milieu aqueux neutre à 100 °C et sous 10 bar d'air avec un rapport molaire HMF/Métal de 100. La Figure 48 montre le suivi cinétique d'oxydation du HMF en présence  $\text{Pt/C}_{\text{L3SOx}}$ .

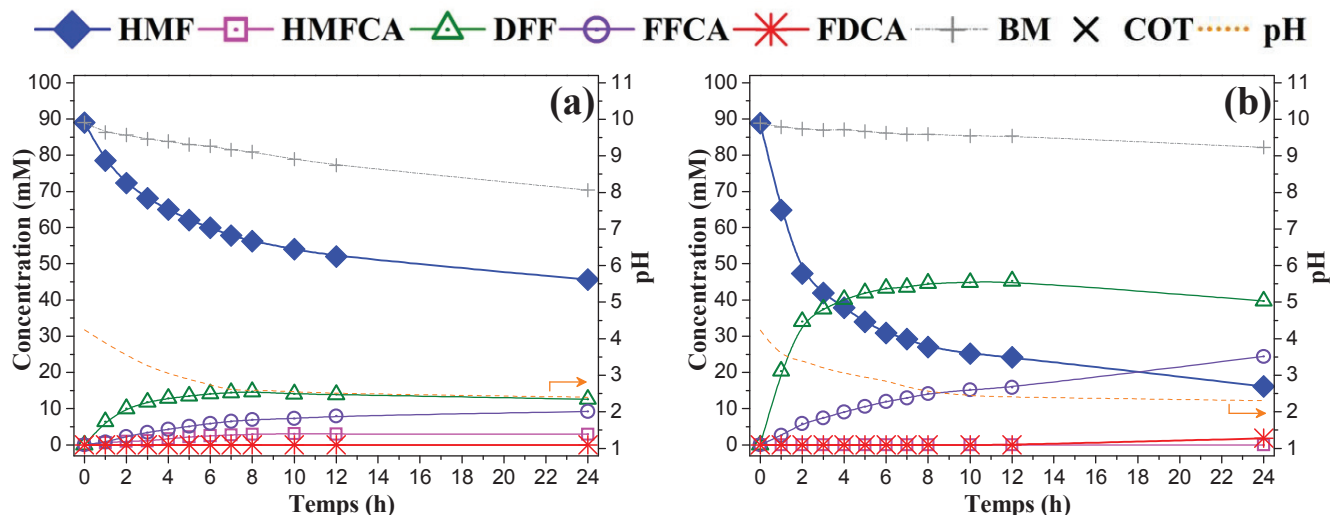


**Figure 47 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en milieu aqueux neutre en présence de  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ . (+) MB=bilan molaire

*0,1 M HMF, 100 °C, 10 bar d'air, HMF/Pt=100.*

La Figure 48 montre que le HMF est converti dans un premier temps en DFF par déshydrogénation oxydante de la fonction alcool. Ensuite l'une des fonctions aldéhyde du DFF formé est convertie en acide par hydratation du groupement carbonyle en gem-diol suivie d'une déshydrogénation oxydante pour former le FFCA. Tout au long de la réaction, ni l'intermédiaire HMFCa, ni le produit désiré (FDCA) n'ont été détectés. On observe également un ralentissement des vitesses d'oxydation après les 2 premières heures de réaction accompagné d'une perte de bilan matière de l'ordre de 10%. Ce ralentissement est peut être dû à une forte adsorption des intermédiaires de la réaction sur la surface du catalyseur pouvant entraîner une forte lixiviation de la phase active. Ceci a été reporté par Lilga et coll. [156] qui ont montré qu'en milieu aqueux neutre, l'ordre relatif d'adsorption du HMF et de ses produits d'oxydation sur la surface du charbon augmente dans l'ordre  $\text{HMF} < \text{DFF} < \text{FFCA} < \text{FDCA}$ . Cette adsorption est favorisée par le pH du milieu qui diminue de 4 en début de réaction à environ 2.

La même tendance a été observée en présence des catalyseurs  $\text{Pd}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  et  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ . Le catalyseur  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  présente une activité légèrement supérieure à celle du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ . 80% du HMF sont alors convertis majoritairement en DFF (40%) et FFCA (25%), et une faible quantité de FDCA est détectée à la fin de la réaction (Figure 48b). En revanche, le catalyseur  $\text{Pd}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ , présente une activité initiale beaucoup plus faible que celle des catalyseurs au Ru et au Pt (Figure 48a). Le HMF n'est que partiellement converti et les 3 intermédiaires d'oxydation sont détectés. Un défaut de bilan d'environ 30% est observé, alors qu'il n'est que de 10% en présence de  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  et de  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ .



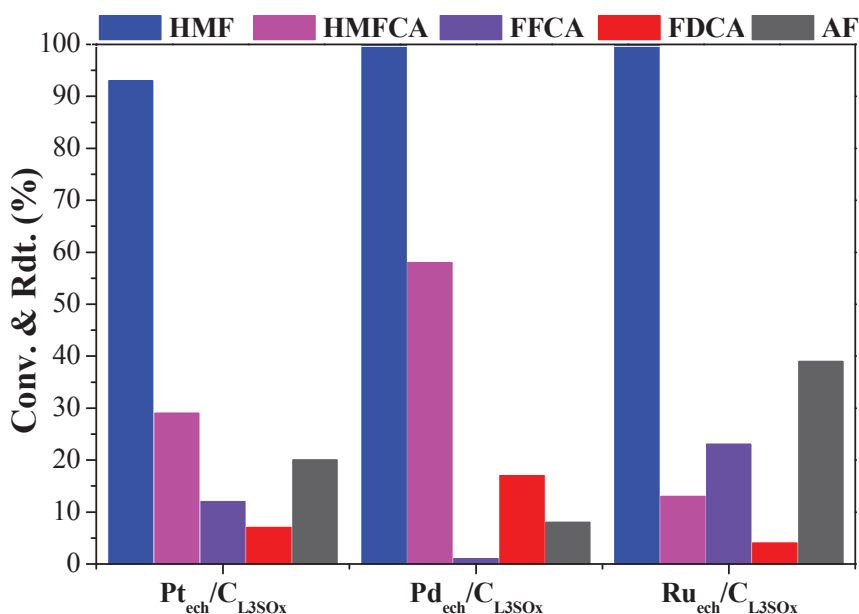
**Figure 48 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en milieu aqueux neutre en présence des catalyseurs (a)  $\text{Pd}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  et (b)  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  préparés par échange cationique.

*0,1 M HMF, 100 °C, 10 bar d'air, HMF/M=100.*

Les tests en milieu neutre sous 10 bar d'air en présence des catalyseurs métalliques préparés par échange cationique ne permettent pas une conversion totale de l'HMF en 24 h, car probablement les acides formés s'adsorbent fortement sur le métal du fait du pH acide du milieu, pouvant même entraîner une forte lixiviation de la phase active. La désactivation des catalyseurs peut être due aussi à la faible quantité de dioxygène présente dans le système ( $\text{O}_2/\text{HMF} \sim 0,7$ ) lorsqu'une pression de 10 bar est utilisée.

#### 1.1.2.4) Oxydation du HMF en milieu alcalin fort

L'utilisation des bases fortes dans l'oxydation du HMF à température élevée peut favoriser les réactions de dégradation du HMF par rapport à celles d'oxydation. Néanmoins, nous avons essayé d'évaluer l'activité catalytique des catalyseurs métalliques préparés par échange cationique en milieu alcalin fort à 40 °C (dans l'espoir de limiter les réactions de dégradation) et sous 10 bar d'air avec des ratios molaires NaOH:HMF:M de 2:1:0,01. La **Figure 49** donne les conversions du HMF et les rendements en produits d'oxydation obtenus après 24 h de réaction.



**Figure 49 :** Oxydation catalytique du HMF en milieu aqueux alcalin fort.

0,1 M HMF, 40 °C, 10 bar d'air, NaOH:HMF:M=2:1:0,01, 24 h, AF : acide formique

En présence des trois métaux, le HMF est quasiment totalement converti et les produits d'oxydation majoritairement formés sont le HMFCFA, le FFCA et le FDCA. En milieu alcalin fort, contrairement à ce qui a été observé en milieu neutre (oxydation préférentielle du HMF en DFF), l'oxydation du HMF passe préférentiellement par le HMFCFA, probablement formé par déshydrogénation oxydante du gem-diol après hydratation de la fonction aldéhyde du HMF. En parallèle, nous avons observé la formation d'une quantité importante d'acide formique (AF), produit habituellement formé par hydratation du HMF en quantité stœchiométrique avec l'acide lévulinique [205]. Ce dernier n'a pas été détecté par CLHP ce qui nous mène à supposer que l'acide lévulinique n'est pas stable dans les conditions d'oxydation ou bien que l'acide formique provient de la dégradation de l'un des produits de l'oxydation. En présence des trois catalyseurs un défaut de bilan de l'ordre de 20 à 30% est calculé, ce qui irait dans le sens d'une dégradation. Un rendement en HMFCFA de 58% est obtenu en présence de Pd<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> comparé à 28% en présence de Pt<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> et 12% en présence de Ru<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> après 24 h de réaction.

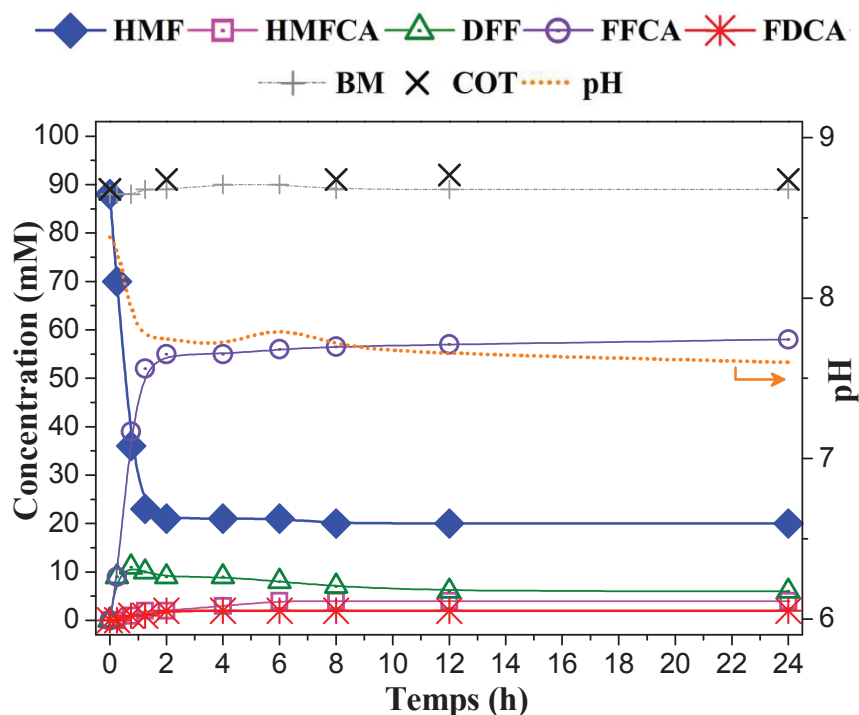
La faible activité catalytique de Pt<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> est probablement due à la faible dispersion du Pt sur la surface du catalyseur (5%) comparé à Pd<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> qui présente une dispersion métallique supérieure (15%) et une faible taille de cristallites (Tableau 53). En revanche, la différence d'activité entre Ru<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> et Pd<sub>ech</sub>/C<sub>L3SOx</sub> ne serait pas due à la dispersion métallique (13 vs 15%) mais due au fait que le Ru est connu pour être moins efficace en oxydation des aldéhydes en acides carboxyliques [206].

#### **1.1.2.5) Oxydation du HMF en milieu alcalin faible**

Nous avons montré que l'utilisation d'une base forte comme NaOH (pH<sub>initial</sub>>12)

conduit à des réactions de dégradation importantes dès le début de la réaction avec une solution devenant très colorée. Par conséquent, nous avons décidé d'utiliser une base faible comme  $\text{NaHCO}_3$ , qui ajoutée avec un rapport molaire  $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$  de 4 permet d'avoir un pH de départ autour de 8.

La Figure 50 montre l'évolution des concentrations du HMF et des produits d'oxydation en fonction du temps en présence du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  à 100 °C et sous 10 bar d'air avec ajout de  $\text{NaHCO}_3$  avec un rapport molaire  $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$  de 4 qui correspond à deux fois la quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser les acides formés.

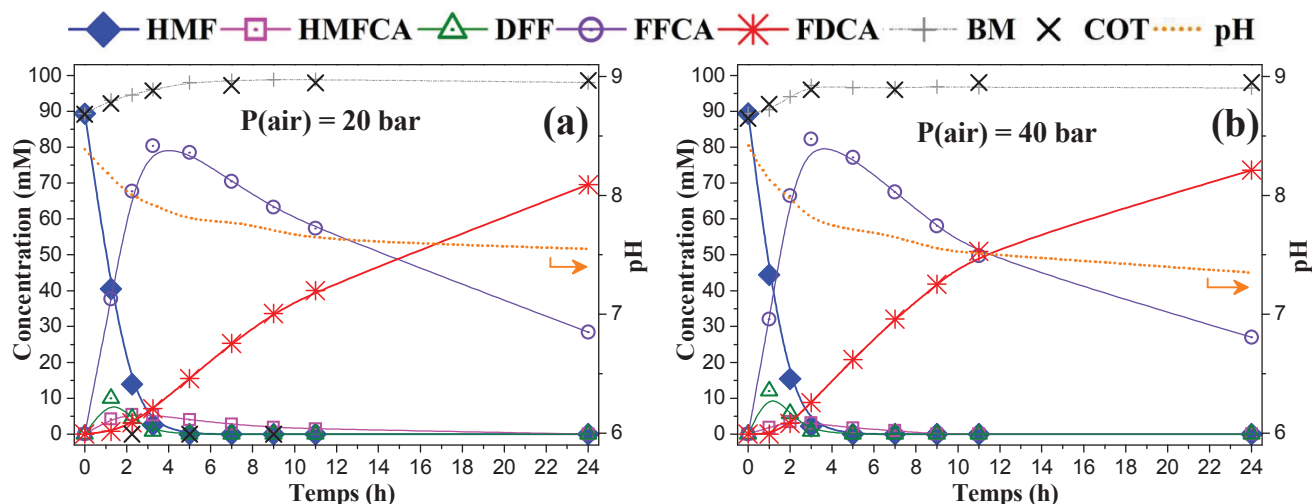


**Figure 50 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en milieu alcalin faible ( $\text{NaHCO}_3$ ) en présence du  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 10 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3:\text{HMF}:\text{Pt}=4:1:0,01$ .*

Au début de la réaction jusqu'à 80% du HMF sont rapidement convertis, majoritairement en FFCA (55%) et en DFF (10%). Une faible quantité de HMFCFA est également formée indiquant que l'oxydation du HMF peut se faire simultanément par oxydation des fonctions alcool ou aldéhyde. Le pH du milieu diminue de 8,6 à 7,7 et le bilan molaire mesuré par CLHP est en parfait accord avec le bilan molaire calculé par COT. En revanche, un défaut de bilan par rapport à la quantité du HMF introduite initialement (0,1 M) est systématiquement observé. Il est peut être dû à une forte adsorption du HMF du début de la réaction jusqu'à 24 h, tant que ce composé est présent. On observe également au-delà de 2 h une inhibition de l'oxydation qui peut être due à une quantité insuffisante de dioxygène qui permet la régénération de la surface du catalyseur (par élimination des hydrures métalliques provenant de la déshydrogénation oxydante des fonctions alcool ou gem-diol. En effet, comme mentionné précédemment, l'introduction de 10 bar d'air dans le ciel gazeux du réacteur ne donne qu'un rapport molaire  $\text{O}_2/\text{HMF}=0,81$ .

Pour cela nous avons décidé d'augmenter la pression d'air (20-40 bar) de façon à avoir un ratio  $O_2/HMF > 1$  (~1,62-3,25 mol/mol). La Figure 51 donne les performances catalytiques obtenues en présence de  $Pt_{ech}/C_{L3SOx}$  à (a) 20 et (b) 40 bar d'air à 100 °C et avec un ratio molaire  $NaHCO_3:HMF:Pt$  de 4:1:0,01.



**Figure 51 :** Influence de la pression de la pression d'air sur l'oxydation du HMF en présence du  $Pt_{ech}/C_{L3SOx}$ . (a) 20 bar et (b) 40 bar.

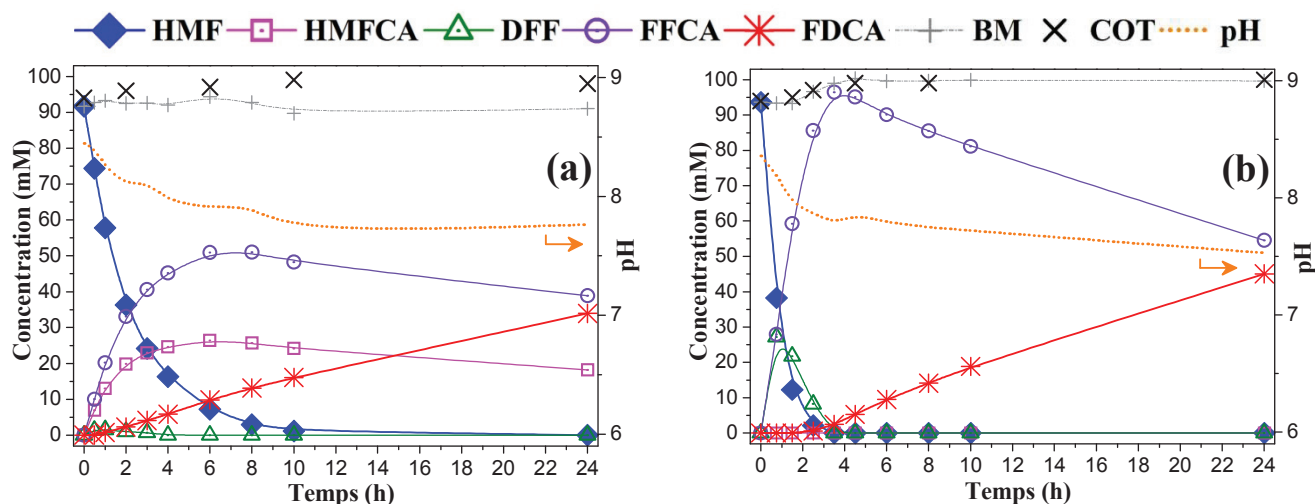
*0,1 M HMF, 100 °C,  $NaHCO_3:HMF:Pt=4:1:0,01$*

Au début de la réaction, un défaut de matière en phase liquide apparaît. Vu que le bilan molaire CLHP et l'analyse COT sont en très bon accord, il est probablement attribué à de l'adsorption du HMF sur la surface du charbon. Dès que le HMF est totalement converti, le bilan molaire en phase liquide atteint un très bon niveau. L'augmentation de la pression d'air au-delà de 20 bar permet une conversion rapide du HMF en moins de 5 h. L'intermédiaire d'oxydation majoritairement formé est le FFCA (rendement maximal à conversion totale du HMF), pour lequel l'oxydation de la fonction aldéhyde pour donner le FDCA est relativement lente. Une légère différence de l'évolution de l'oxydation est observée entre la pression de 40 bar ( $O_2/HMF=3,25$  mol/mol) et 20 bar ( $O_2/HMF=1,62$  mol/mol).

Par contre, un ratio molaire  $NaHCO_3/HMF$  de 6 mol/mol ne modifie pas significativement les vitesses d'oxydation. Il n'est pas nécessaire de rajouter plus de base.

Nous avons également testé les catalyseurs  $Pd_{ech}/C_{L3SOx}$  et  $Ru_{ech}/C_{L3SOx}$  sous 40 bar et en présence de 4 éq. de  $NaHCO_3$ . Les résultats obtenus sont donnés dans la Figure 52.





**Figure 52 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence du (a)  $\text{Pd}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  et du (b)  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  en milieu aqueux alcalin faible.

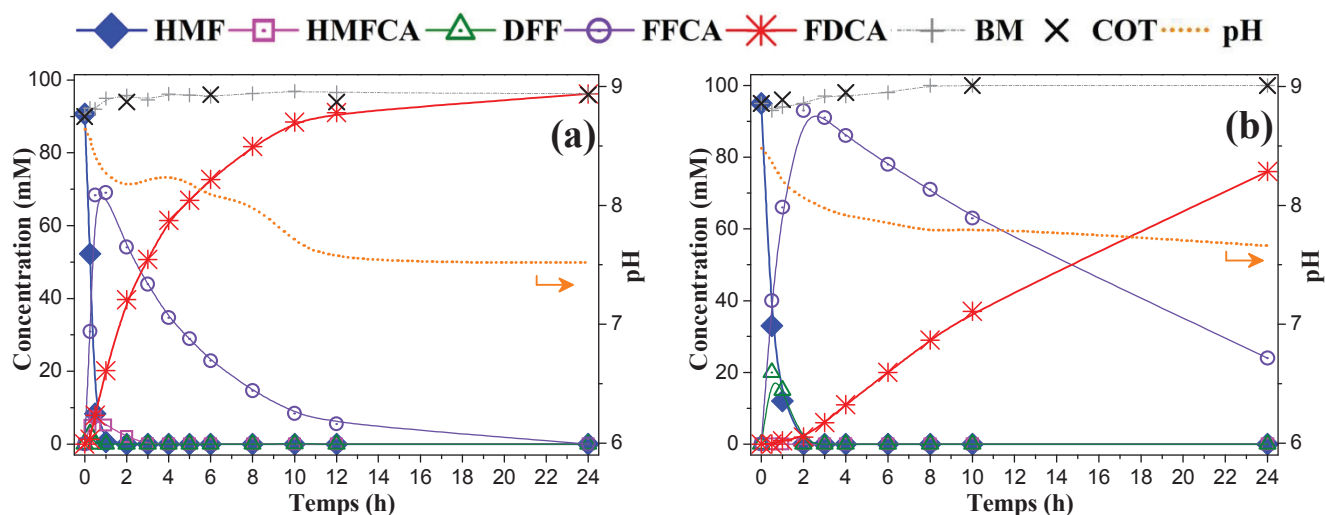
*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3$ :HMF:Pt=4:1:0,01*

En présence de  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  (Figure 52b), le produit majoritairement formé est le FFCA avec un rendement maximal de 96% à conversion totale (après 3,5 h). Son oxydation en FDCA est beaucoup plus lente, et seulement 45% de FDCA sont formés après 24 h comparés à 74% en présence du  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$ . Un défaut de matière est également constaté en début de réaction tant qu'il y a du HMF et le pH diminue de 8,4 à 7,5.

En revanche, le catalyseur  $\text{Pd}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  est moins actif comparé aux deux autres catalyseurs (Figure 52a). Le HMF est complètement converti après 10 h de réaction en FFCA et HMFCa. Ce dernier intermédiaire n'a pas été détecté en présence du  $\text{Ru}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  confirmant que le Ru favorise l'oxydation de la fonction alcool sur la fonction aldéhyde et que le Pd favorise l'oxydation initiale de la fonction aldéhyde. Un défaut de bilan d'environ 10 % est observé entre le bilan molaire calculé par CLHP et celui calculé par mesure du COT.

Malgré une faible dispersion métallique du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3SOx}}$  par rapport aux catalyseurs au Pd et au Ru, il reste le plus actif et présente jusqu'à présent les meilleures performances catalytiques. Les conditions standard retenues sont donc 100 °C, 40 bar d'air et  $\text{NaHCO}_3$ :HMF:Pt=4:1:0,01.

Les catalyseurs préparés par imprégnation et réduction en phase liquide et non par échange cationique sont testés dans les conditions standard. Les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}$  et  $\text{Ru}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  sont plus actifs et permettent alors une conversion complète du HMF et quasi complète après 24 h des intermédiaires d'oxydation (Figure 53) par rapport au catalyseur  $\text{Pd}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  (Figure 54). Rappelons que ce dernier présente une taille de cristallites relativement élevée (Tableau 54).



**Figure 53 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence de (a)  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  et (b)  $Ru_{imp}/C_{L3S}$ .

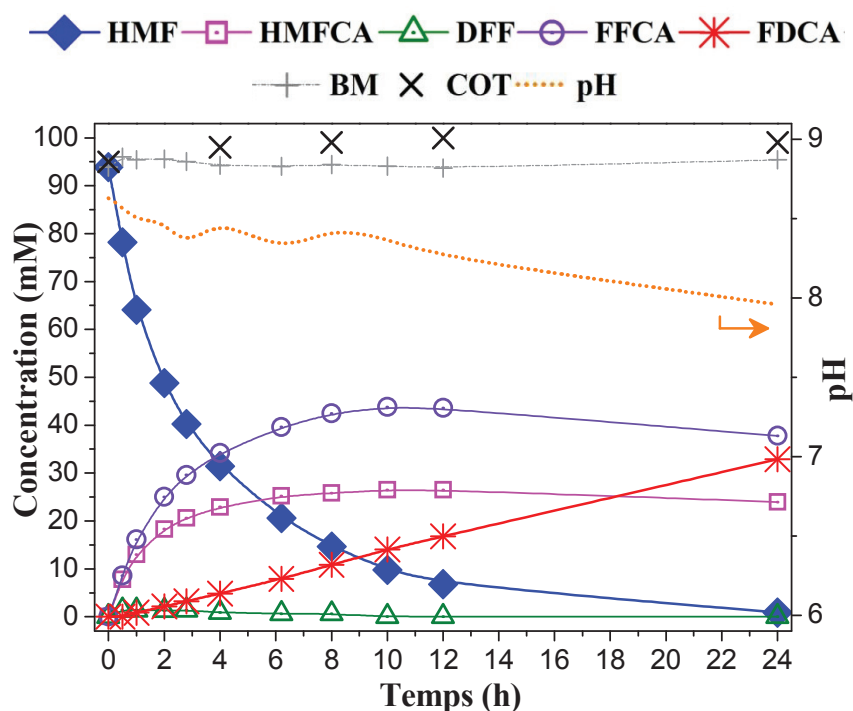
*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $NaHCO_3:HMF:M=4:1:0,01$*

En présence de  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  (Figure 53a), la conversion du HMF est totale en moins de 1 h. Les deux premiers intermédiaires d'oxydation (DFF et HMFCa) sont formés en petites quantités (<10%) et s'oxydent facilement en FFCA. L'oxydation de la fonction aldéhyde du FFCA pour donner le FDCA est relativement lente. Après 24 h de réaction, la conversion de FFCA est complète, et le rendement en FDCA est quantitatif. Un défaut de matière est systématiquement observé au début de la réaction et se rétablit au cours de la réaction lorsque tout le HMF est consommé, comme observé précédemment avec  $Pt_{ech}/C_{L3S}$ .

En présence de  $Ru_{imp}/C_{L3S}$ , seul le DFF est initialement formé. Il est rapidement converti en FFCA produit avec un rendement maximal de 93% à conversion totale du HMF (en moins de 2 h). Cependant, la vitesse d'oxydation du FFCA en FDCA est beaucoup plus lente par rapport au  $Pt_{imp}/C_{L3S}$ . Après 24 h de réaction, l'oxydation du FFCA en FDCA n'est pas complète (Figure 53b).

En revanche, et malgré les différences de dispersion métalliques des catalyseurs au Pd préparés par échange cationique (15%) et par imprégnation liquide (7%), ces catalyseurs au Pd présentent des performances catalytiques très proches (Figure 52a vs Figure 54). La conversion du HMF est totale après 24 h, et les vitesses d'oxydation de la fonction alcool du HMFCa ou de la fonction aldéhyde du FFCA sont très lentes. En plus, les deux catalyseurs génèrent un défaut de matière d'environ 10%.



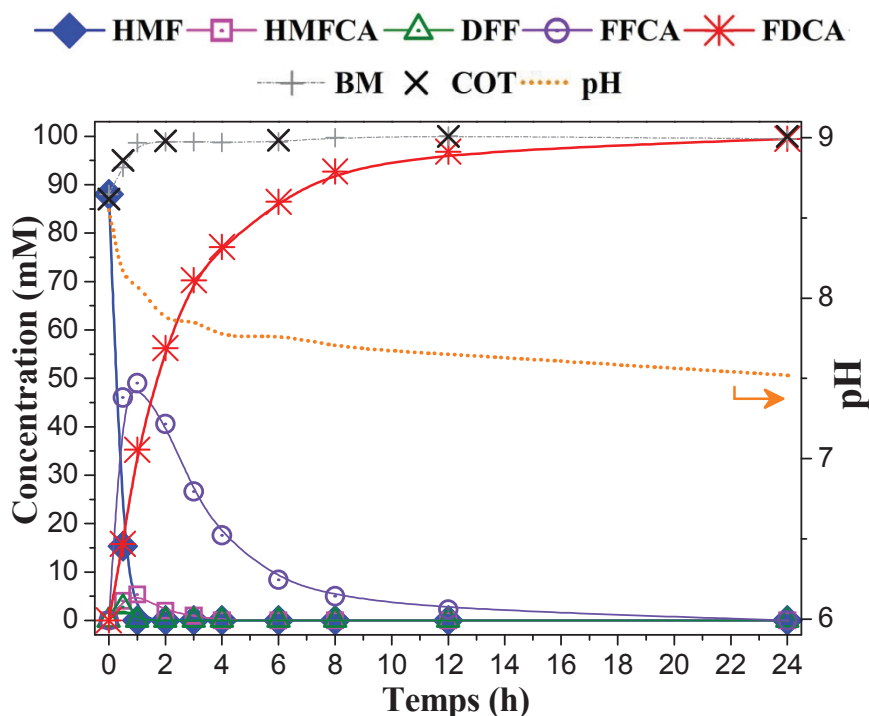


**Figure 54 :** Oxydation du HMF en présence  $\text{Pd}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3\text{:HMF:Pd}=4\text{:}1\text{:}0,01$*

La Figure 53 montre de plus que les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}$  et  $\text{Ru}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  sont plus actifs que les solides équivalents préparés par la méthode d'échange cationique. Si cette augmentation d'activité peut être expliquée pour le Pt par une meilleure dispersion métallique de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$ , les deux catalyseurs au Ru de dispersion équivalente diffèrent par l'état de surface du support charbon. Dans la préparation par échange cationique, le support est pré-oxydé et comporte des groupements fonctionnels oxygénés qui auraient un effet négatif sur l'équilibre adsorption/désorption des substrats oxygénés à la surface du catalyseur comme il a été mentionné dans de nombreuses études sur l'oxydation en phase liquide des alcools [183]. En outre, les deux méthodes de préparation diffèrent par le mode de réduction des catalyseurs. Les catalyseurs préparés par échange cationique sont réduits sous  $\text{H}_2$  à 300 °C alors que les catalyseurs préparés par imprégnation liquide sont réduits en phase liquide à température ambiante par le formaldéhyde aqueux.

Afin d'évaluer l'influence de la réduction thermique sur l'activité du catalyseur préparé par imprégnation liquide, nous avons réduit le catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  sous flux de  $\text{H}_2$  à 300 °C durant 3 h selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale (§ II.2.3.1.c) puis testé dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3\text{:HMF:Pd}=4\text{:}1\text{:}0,01$ ). La Figure 55 montre l'évolution des concentrations du HMF et les produits de l'oxydation en fonction du temps.



**Figure 55 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  réduit sous  $H_2$  à  $300\text{ }^{\circ}C$ .

*0,1 M HMF,  $100\text{ }^{\circ}C$ , 40 bar d'air,  $NaHCO_3:HMF:Pt=4:1:0,01$*

La comparaison de l'évolution des concentrations avec celle observée en présence de  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  non traité (Figure 53a) montre que  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  et  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  reréduit sous  $H_2$  se comportent de manière identique.

Nous avons donc décidé de nous focaliser pour la suite de l'étude sur les catalyseurs au platine. Nous avons essayé dans un premier temps d'évaluer l'influence de la nature du support charbon en testant un charbon CECA 3SW qui présente (selon les données fournisseur) un caractère basique (pH=10), et puis étudié l'influence de la quantité et de la nature de la base faible ajoutée.

#### *1.1.2.5.a) Influence de la nature du support charbon*

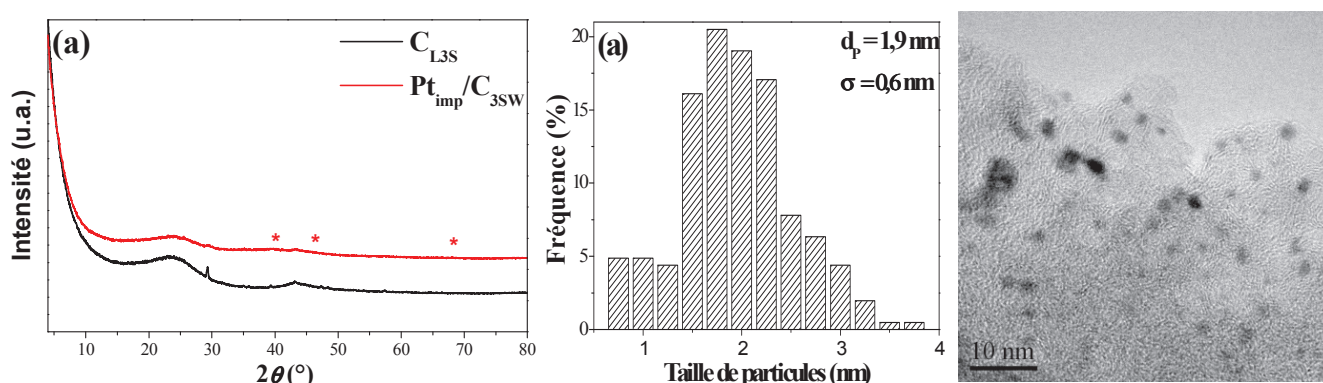
Dans l'espoir de réduire la quantité de base faible ajoutée tout en gardant une activité catalytique équivalente, nous avons essayé d'évaluer l'apport d'un support charbon présentant un caractère basique sur l'activité catalytique des catalyseurs au platine. Nous avons donc choisi le charbon CECA 3SW dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 55.

**Tableau 55 :** Propriétés texturales et composition chimique des deux charbons CECA.

| Charbon | pH <sup>a</sup> | Surface BET<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volume poreux<br>(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | %C <sup>b</sup> | %N <sup>b</sup> | %O <sup>b</sup> |
|---------|-----------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| L3S     | 6               | 836±19                                           | 0,76                                                | 90,4            | 0,1             | 3,2             |
| 3SW     | 10              | 1090±26                                          | 0,90                                                | 83,8            | 0,1             | 7,0             |

<sup>a</sup> données fournisseur, <sup>b</sup> ICP

Un catalyseur 5,1%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub> est préparé par imprégnation et réduction en phase liquide suivant le même mode préparatoire utilisé pour préparer le catalyseur 3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub>. La Figure 56 compare le diffractogramme du catalyseur obtenu avec celui du support et la distribution de tailles des particules calculée à partir des clichés obtenus par MET.

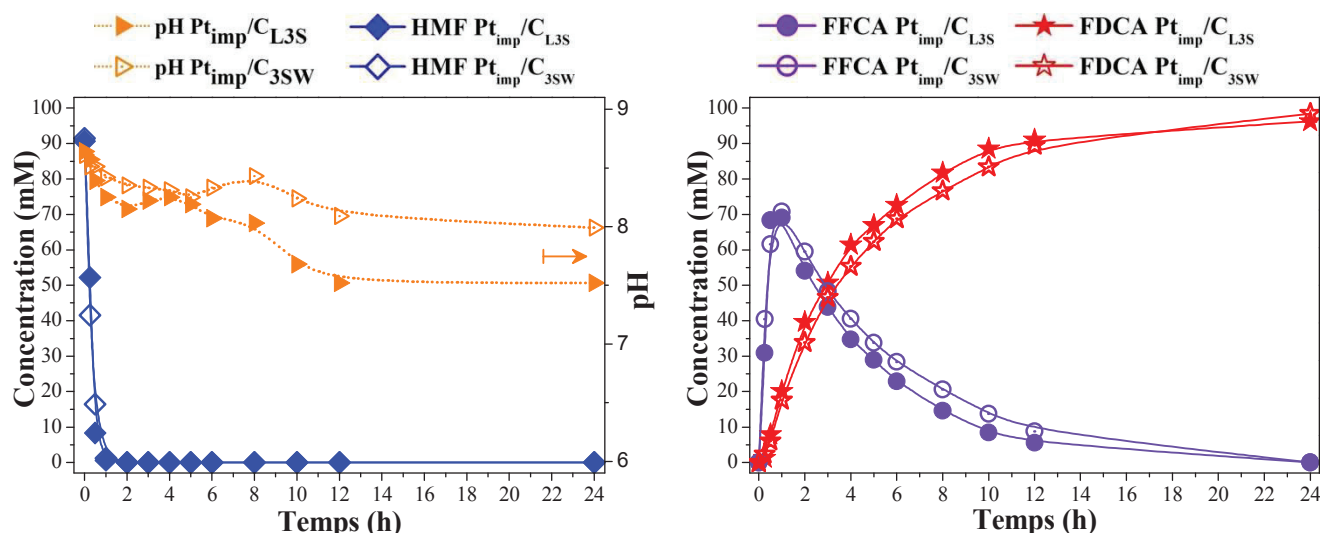


**Figure 56 :** Caractérisations du catalyseur 5,1%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub>. (a) diffractogramme (b) distribution de tailles des particules et (c) cliché MET à 10 nm.

\* Angles de diffraction du Pt

L'analyse DRX montre qu'aucune raie correspondant au Pt n'apparaît et que le Pt déposé sur la surface du support doit être bien dispersé (Figure 56a). Ce résultat est confirmé par la chimisorption de CO où la dispersion métallique obtenue est de 38%. L'analyse MET confirme aussi que le Pt est bien dispersé sur la surface du charbon 3SW et la taille moyenne des particules de platine est inférieure à 2 nm (Figure 56).

L'évaluation de l'activité catalytique de Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub> a montré qu'il semble très légèrement plus actif que Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub> en travaillant dans les mêmes conditions opératoires, comme illustré dans la Figure 57.



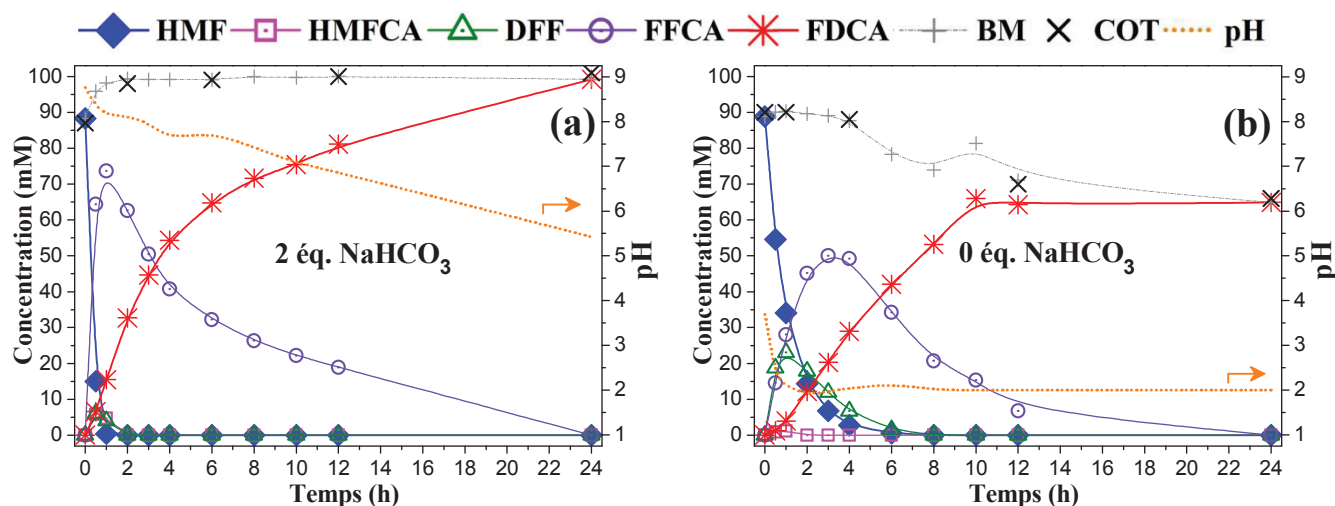
**Figure 57 :** Influence de la nature du support charbon sur l'activité catalytique des catalyseurs au Pt préparés par imprégnation liquide.

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3\text{:HMF:Pt}=4\text{:}1\text{:}0,01$*

En présence des deux catalyseurs, le HMF est totalement converti après 1 h et la conversion du FFCA formé est presque complète après 12 h. Le DFF et le HMFCa sont formés en faible quantité en début de réaction et le FDCA est obtenu avec un rendement quantitatif après 24 h. En revanche, le pH diminue de 8,6 à 7,5 en présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  et de 8,6 à 8 en présence du  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{3SW}}$ . Cette différence d'évolution du pH entre les deux catalyseurs au Pt peut être probablement attribuée à l'état de la surface du charbon vu qu'ils ne présentent pas le même pH.

#### *1.1.2.5.b) Influence du ratio $\text{NaHCO}_3\text{/HMF}$*

La réaction d'oxydation du HMF nécessite souvent la présence d'une base faible à quantité au moins stœchiométrique afin de neutraliser les composés acides formés et éviter leur adsorption sur la surface du catalyseur qui pourrait favoriser la lixiviation des espèces actives et ainsi inhiber l'activité catalytique du catalyseur testé. Afin d'évaluer l'influence du ratio molaire  $\text{NaHCO}_3$  (pH du milieu) sur l'oxydation du HMF, nous avons effectué une série de tests en présence des deux catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  et  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{3SW}}$  dans les conditions standard d'oxydation et en faisant varier le ratio  $\text{NaHCO}_3\text{/HMF}$  comme illustré dans la Figure 58. Un rapport 2 correspond à la stœchiométrie par rapport au FDCA.



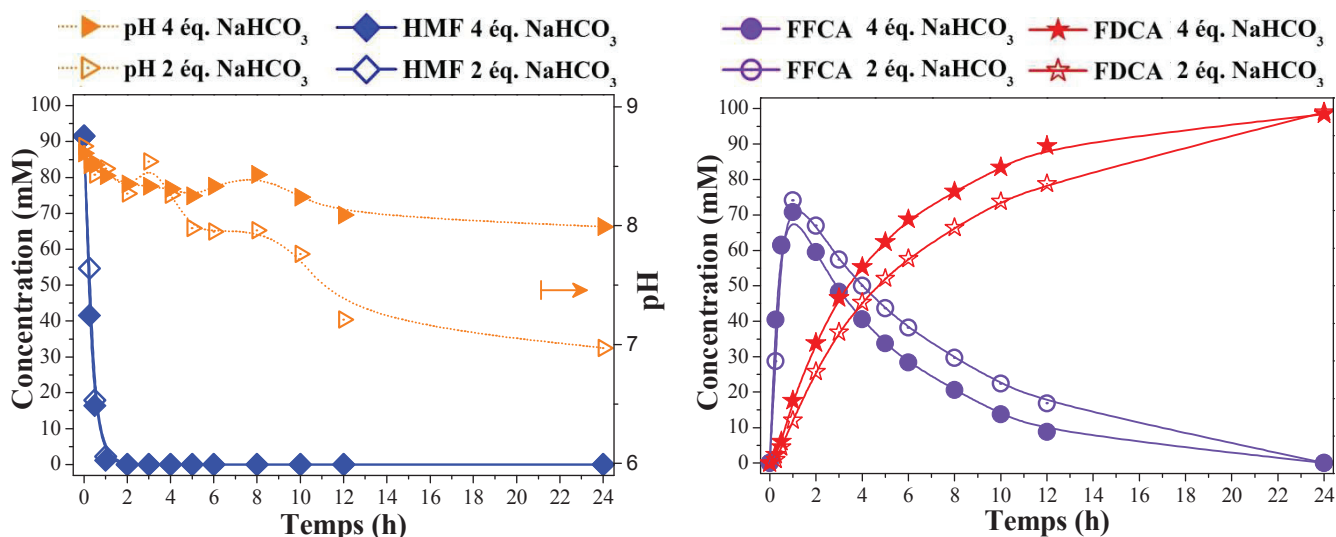
**Figure 58 :** Influence de la quantité de  $\text{NaHCO}_3$  ajoutée sur l'activité catalytique de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, HMF/Pt=100*

La variation du ratio  $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$  en présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  montre que si la modification de ce ratio ne se traduit pas de façon évidente sur la conversion du HMF en passant d'un rapport 4 (Figure 53a) à 2 (Figure 58a), l'ajout de base en quantité supérieure à la stœchiométrie permet de maintenir des vitesses d'oxydations du FFCA plus élevées tout le long de la réaction. En présence de 2 éq. de  $\text{NaHCO}_3$ , le pH descend en dessous de 5,5 au lieu de 7,5 en présence de 4 éq.. Ceci peut confirmer que la base ajoutée est non seulement nécessaire pour la neutralisation des acides formés mais aussi pour faciliter l'hydratation de la fonction aldéhyde en gem-diol.

En l'occurrence, en absence de base, le catalyseur est rapidement désactivé. On observe un énorme défaut de bilan qui atteint 35% après 24 h de réaction (Figure 58b). Ce défaut de bilan est dû à la cristallisation du FDCA dans le milieu réactionnel (observée lors des prélèvements) et qui doit se déposer à la surface du catalyseur bloquant ainsi l'accès aux sites actifs. Cette cristallisation est due au pH acide du milieu qui baisse rapidement de 4 à 2 après 1 h de réaction. On constate également que le DFF est formé en quantité importante (jusqu'à 25 M comparé à moins de 5 M en milieu alcalin) ce qui confirme qu'en absence de base ajoutée les vitesses d'oxydation de la fonction aldéhyde sont beaucoup plus lentes.

En présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ , nous avons également observé une baisse des vitesses d'oxydation des intermédiaires en passant de 4 éq. à 2 éq. de  $\text{NaHCO}_3$ , accompagnée d'une baisse du pH du milieu de 8 à 7 après 24 h de réaction comme illustré dans la Figure 59.

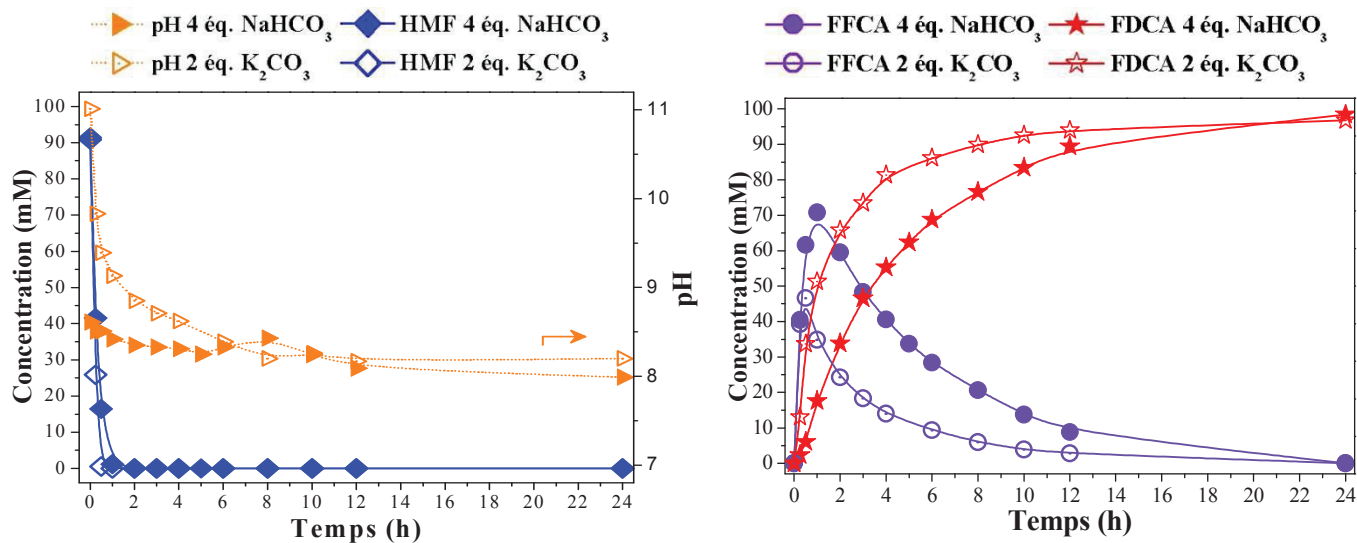


**Figure 59 :** Influence de la quantité de  $\text{NaHCO}_3$  ajoutée sur les performances catalytiques de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, HMF/Pt=100*

#### 1.1.2.5.c) Influence de la nature de la base faible

La nature de la base faible ajoutée a été également étudiée. En remplaçant  $\text{NaHCO}_3$  par  $\text{KHCO}_3$  en présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ , les résultats obtenus ont montré que le cation du carbonate n'a pas d'effet sur les vitesses d'oxydation, les courbes d'évolution des concentrations du HMF et produits d'oxydation en présence des deux carbonates sont parfaitement superposables. En revanche, l'ajout de 2 éq. de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) permet d'améliorer significativement l'activité catalytique de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ , comme illustré dans la Figure 60 où l'évolution des concentrations en HMF, FFCA et FDCA et la variation du pH sont superposées.



**Figure 60 :** Influence de la nature de la base faible ajoutée ( $\text{HCO}_3^-$  vs  $\text{CO}_3^{2-}$ ) sur l'activité catalytique de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, HMF/Pt=100*

L'amélioration d'activité catalytique de  $Pt_{imp}/C_{3SW}$  en présence de carbonate ( $CO_3^{2-}$ ,  $pK_b=3,65$ ) par rapport au bicarbonate ( $HCO_3^-$ ,  $pK_b=7,65$ ) peut être expliquée par la différence de basicité des deux bases. Si le HMF est complètement converti en moins de 1 h en présence des deux bases faibles, les vitesses d'oxydation du FFCA en FDCA sont accélérées à un pH largement basique qui facilite l'hydratation de la fonction aldéhyde du FFCA. Malgré le pH élevé obtenu en présence de 2 éq. de carbonate (pH initial >11), aucun sous-produit n'a été détecté dans le milieu réactionnel comparé au test à blanc où 50% du HMF étaient dégradés après 2 h de réaction en présence de 2 éq.  $Na_2CO_3$  (Figure 46). Ceci montre que la présence du catalyseur permet de favoriser la réaction d'oxydation sur les réactions de dégradation. Par conséquent, une quantité stœchiométrique de  $Na_2CO_3$  est suffisante pour atteindre des performances catalytiques optimales et garder le pH légèrement basique (>8) jusqu'à la conversion complète des intermédiaires en FDCA.

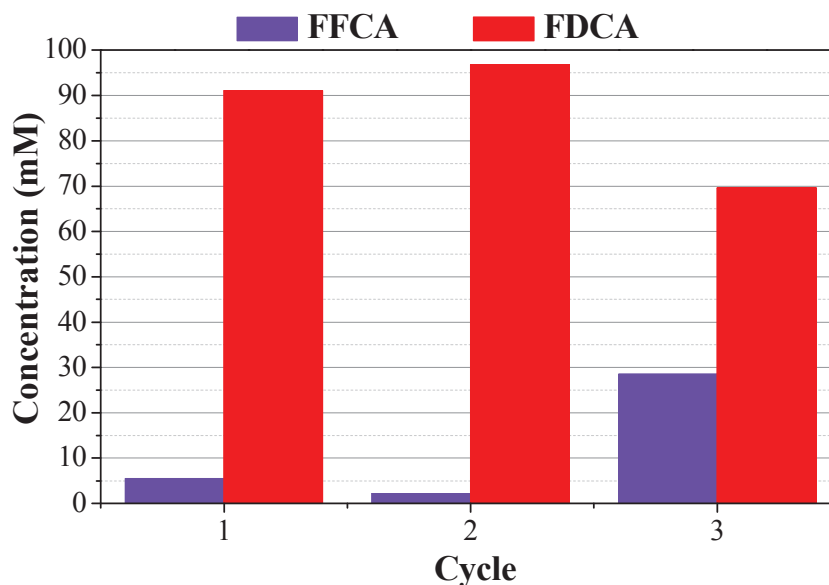
En revanche, l'analyse élémentaire (par ICO-OES) du brut réactionnel à la fin de la réaction montre la présence d'une faible quantité de Pt (<3%) du Pt initial du catalyseur en solution au cours de l'oxydation.

### ***1.1.2.6) Recyclage du catalyseur $Pt_{imp}/C$***

La recyclabilité des catalyseurs  $Pt_{imp}/C$  a été évaluée par réutilisations successives de  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  dans le réacteur batch avec de nouvelles solutions de HMF dans les conditions standard (40 bar, 100 °C, HMF/Pt=100).

Le catalyseur est utilisé trois fois. La première réutilisation est réalisée après lavage, séchage et réactivation sous flux d'hydrogène à 300°C. La seconde est réalisée sans réactivation du catalyseur récupéré, après lavage et séchage sous air à 110°C. La Figure 61 compare l'évolution des rendements en FFCA et FDCA après 10 h de réaction pour les trois cycles en présence de 4 éq. de  $NaHCO_3$ .





**Figure 61** : Recyclage du catalyseur  $Pt_{imp}/C$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $NaHCO_3$ :HMF:Pt=4:1:0,01, 10 h.*

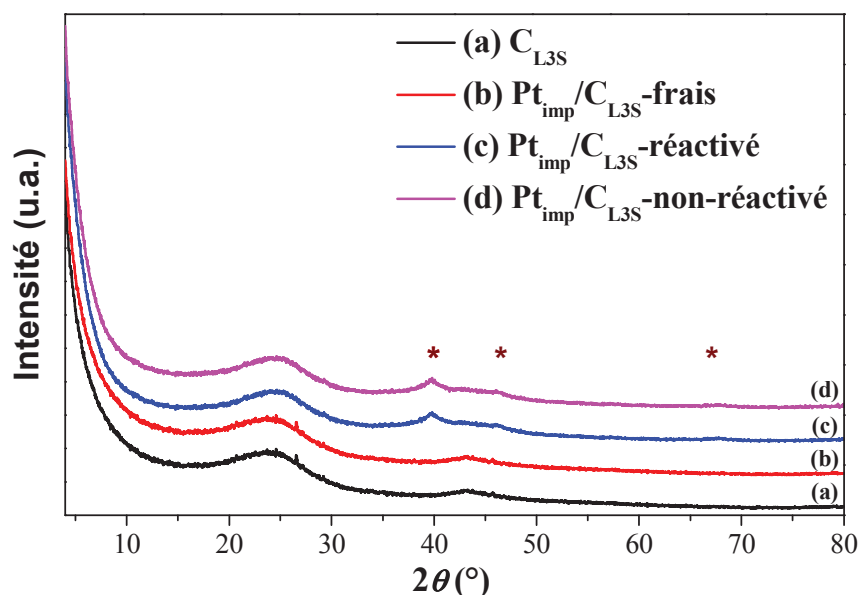
Au cours du premier cycle, le 5-HMF est converti après 1 h de réaction et le FFCA produit est totalement oxydé en FDCA après 12 h de réaction. La réactivation du catalyseur sous flux d'hydrogène permet de conserver les mêmes performances, voire d'apporter une légère amélioration. En revanche, dans le troisième cycle, et lorsque le catalyseur récupéré est réutilisé sans réactivation (après un simple lavage et séchage à l'air libre à 110°C), une large fraction du FFCA est non oxydée en FDCA après 10 h. Même après 24 h de réaction, le FFCA produit n'est pas complètement converti (2 mM). L'analyse élémentaire (ICP-OES) des bruts réactionnels en fin de réaction (3 cycles) indiquent que jusqu'à 3% de Pt initialement introduit est lixivié. La baisse d'activité du catalyseur réutilisé sans réactivation peut être due à une oxydation du métal suite aux conditions oxydantes de la réaction et au mode de séchage. Par conséquent, le catalyseur monométallique doit être réactivé sous hydrogène avant réutilisation.

Des études antérieures sur l'oxydation des alcools (primaires) ont montré que la désactivation des catalyseurs au Pt n'est pas due directement au frittage des particules de Pt ou à sa lixiviation en milieu réactionnel mais plutôt à l'exposition du catalyseur à une atmosphère oxydante ( $O_2$  de l'air) qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde ( $PtO$ ) inactive [207,208]. Une autre étude récemment publiée a montré que le frittage et la sur-oxydation du Pt ne contribuent pas significativement à la désactivation des catalyseurs au Pt mais plutôt à la forte adsorption des composés acides sur la surface du catalyseur favorisée à pH neutre et acide [209]. En oxydation du HMF, Lilga et *coll.* [156] ont trouvé que l'ordre relatif d'adsorption sur le charbon (Norit ROX 0,8) augmente dans l'ordre  $HMF < DFF < FFCA < FDCA$  en milieu neutre.

Une analyse DRX a été effectuée sur le catalyseur récupéré après chaque recyclage montrant une légère évolution de taille des cristallites après réactivation sous  $H_2$  (Figure 62).



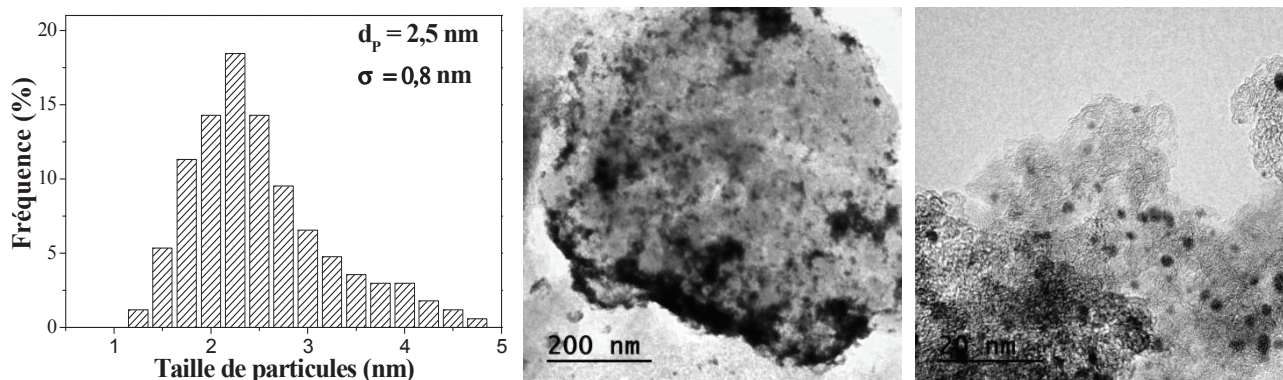
Cette évolution, qui reste sans effet sur les performances catalytiques, peut être due au frittage des particules de Pt sous l'effet de la réduction thermique.



**Figure 62** : Diffractogrammes du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  après chaque utilisation.

\* Angles de diffraction du Pt.

Le catalyseur récupéré après le troisième cycle a été analysé par MET. La **Figure 63** regroupe quelques clichés représentatifs et la distribution de la taille des particules.



**Figure 63** : Clichés MET représentatifs du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  récupéré après test catalytique et la distribution de la taille des particules calculée.

La distribution de la taille des particules montre que la taille moyenne des particules de Pt a légèrement augmenté (2,5 nm vs 2 nm) par rapport à la taille moyenne du catalyseur frais avec un élargissement de la distribution (Figure 63).

## I. 2 Catalyseurs monométalliques supportés sur $\text{TiO}_2$

### I. 2. 1) Description des catalyseurs

Une étude préliminaire de différents métaux supportés sur  $\text{TiO}_2$  a montré que seuls les catalyseurs au platine supportés sur  $\text{TiO}_2$  présentent des activités catalytiques intéressantes

lors de l'oxydation du HMF. Pour cela, nous nous limitons à la présentation catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub>.

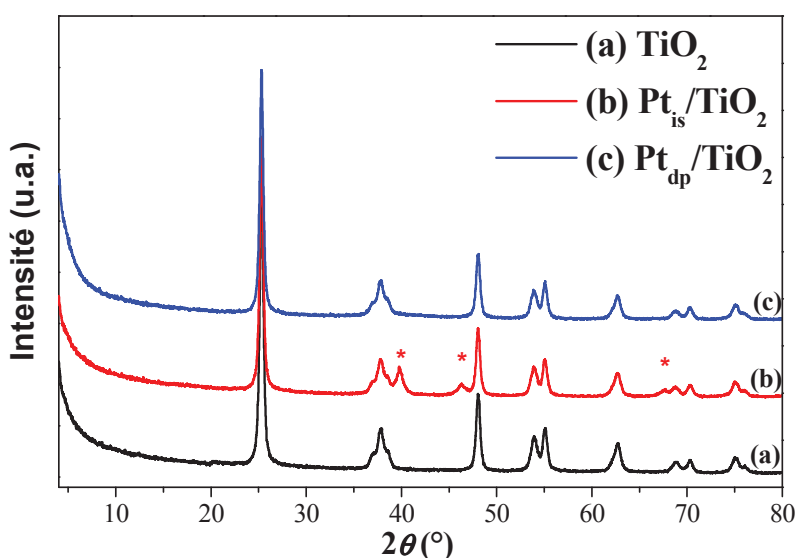
Les catalyseurs au Pt supportés sur TiO<sub>2</sub> (DT51, très majoritairement phase anatase) ont été préparés en utilisant deux méthodes de préparation différentes. La première consiste en une imprégnation à sec (is) du support par un volume (équivalent au volume mouillable du solide utilisé) dans lequel la quantité désirée du métal (sous forme de sel précurseur, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) est solubilisée. La seconde est la méthode dite de dépôt-précipitation sur la surface du support qui consiste à précipiter le précurseur métallique par modification du pH de la suspension. Les solides obtenus après lavage et filtration sont réduits sous flux d'hydrogène à 300 °C pendant 3 h comme décrit dans la partie expérimentale (II.2.3.4). Le Tableau 56 donne quelques caractérisations des deux catalyseurs obtenus.

**Tableau 56** : catalyseurs au platine supportés sur TiO<sub>2</sub>.

| Catalyseur                             | Taille de cristallites <sup>a</sup><br>(nm) | Taille de particules <sup>b</sup><br>(nm) | Dispersion <sup>c</sup><br>(%) |
|----------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|
| 3,4%Pt <sub>is</sub> /TiO <sub>2</sub> | 6                                           | -                                         | -                              |
| 3,6%Pt <sub>dp</sub> /TiO <sub>2</sub> | n.d                                         | 2,2±0,6                                   | 27                             |

<sup>a</sup> DRX, <sup>b</sup> TEM, <sup>c</sup> Chimisorption H<sub>2</sub>

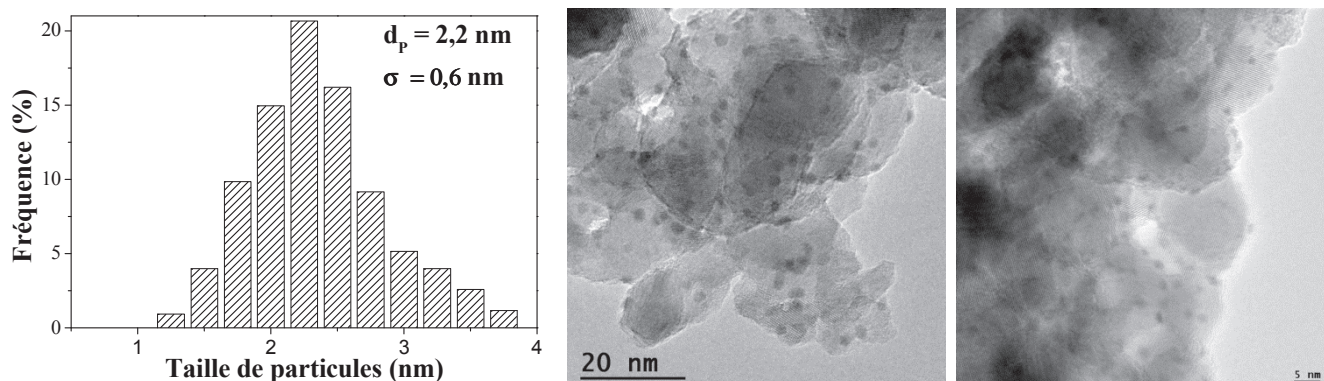
Malgré plusieurs essais, nous n'avons pas pu préparer en utilisant la méthode d'imprégnation à sec un catalyseur au platine bien dispersé. La taille apparente des cristallites calculée à partir de l'équation de Scherrer est de l'ordre de 6 nm. En revanche, la méthode de dépôt-précipitation permet de préparer des catalyseurs au Pt bien dispersés. Aucune raie de diffraction du Pt n'a été détectée (Figure 64) et la dispersion obtenue par chimisorption de H<sub>2</sub> est de l'ordre de 27%.



**Figure 64** : Diffractogrammes des catalyseurs au platine supportés sur TiO<sub>2</sub>.

\* Angles de diffraction du Pt.

Le résultat de chimisorption a été confirmé par la détermination des tailles de particules à partir des clichés MET sur une population de 400 particules. La taille moyenne de particules obtenue est de l'ordre de 2,2 nm pour  $Pt_{dp}/TiO_2$ . En plus, les clichés MET (Figure 65) montrent que les particules de Pt sont uniformément distribuées sur la surface du  $TiO_2$ .

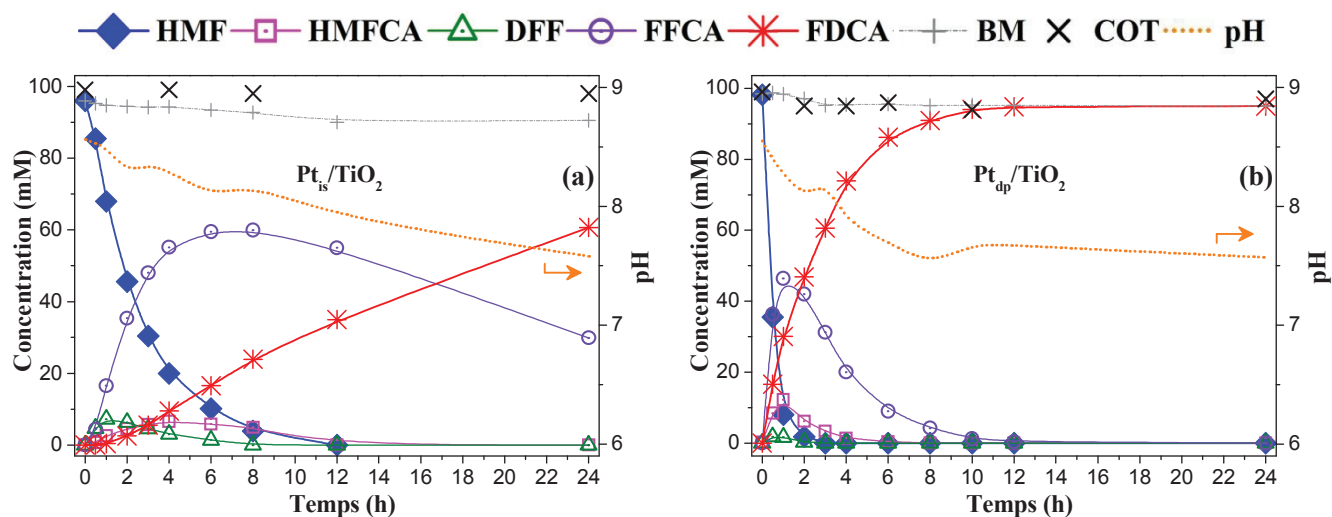


**Figure 65 :** Clichés MET de  $3,6\%Pt_{dp}/TiO_2$  et distribution de tailles de particules.

### I. 2. 2) Performances catalytiques

#### I.2.2.1) Influence de la méthode de préparation

Les catalyseurs au Pt supportés sur  $TiO_2$  ont été testés dans les conditions standard de pression et de température (100 °C, 40 bar d'air) en présence de 4 éq.  $NaHCO_3$ . La Figure 66 montre l'évolution des concentrations du HMF et des produits de l'oxydation ainsi que l'évolution du pH du milieu en fonction du temps en présence de (a)  $Pt_{is}/TiO_2$  et (b)  $Pt_{dp}/TiO_2$ .



**Figure 66 :** Influence de la méthode de préparation sur l'activité catalytique des catalyseurs au Pt supportés sur  $TiO_2$ . (a)  $Pt_{is}/TiO_2$ , (b)  $Pt_{dp}/TiO_2$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $NaHCO_3$ :HMF:Pt=4:2:0,01.*

En présence du catalyseur préparé par imprégnation à sec ( $Pt_{is}/TiO_2$ ), le HMF est presque totalement converti après 12 h. Le DFF et le HMFCa sont formés en faibles quantités et ils sont ensuite oxydés en FFCA. L'oxydation du FFCA en FDCA est beaucoup plus lente.

Après 24 h de réaction, la quantité de FFCA non oxydée est d'environ 35 mM. Un défaut de bilan de 10% par rapport à la quantité introduite initialement est indiqué par la mesure du COT en solution (Figure 66a).

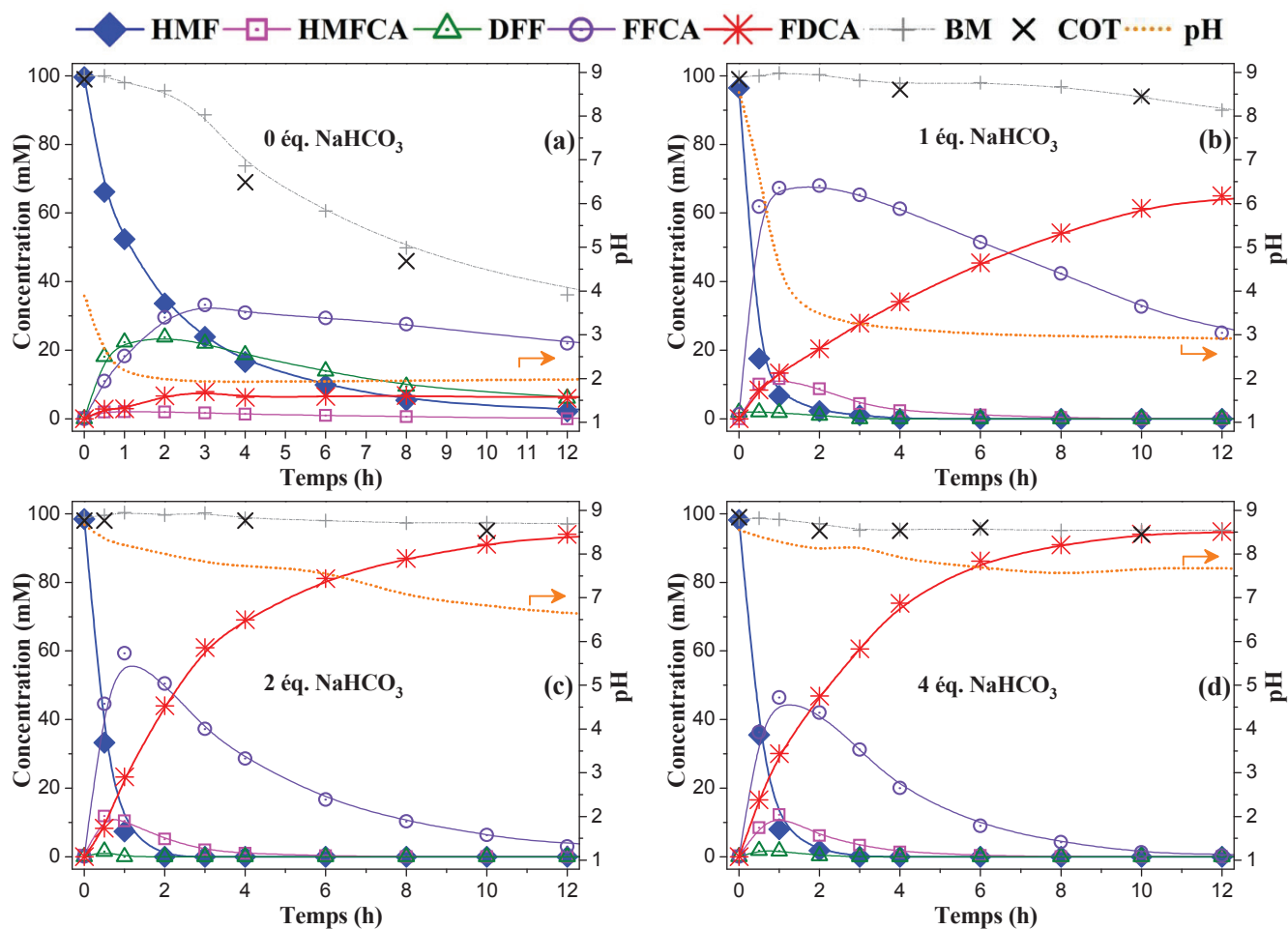
Par contre, en présence du catalyseur préparé par dépôt-précipitation ( $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ ), le HMF est intégralement converti en moins de 3 h et les intermédiaires formés sont ensuite oxydés pour donner le FDCA. Un rendement quantitatif en FDCA est obtenu après 12 h de réaction. Seulement 3% d'écart est noté entre le bilan molaire (BM) calculé par CLHP et les mesures de COT (Figure 66b), ce qui est de l'ordre de l'erreur analytique. En présence des deux catalyseurs, le pH du milieu après 24 h est au-dessus de 7,5.

On constate, comme dans le cas des catalyseurs Pt/C, que l'oxydation du HMF est typiquement influencée par la taille des particules de Pt déposées sur la surface du support. La préparation de  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  par imprégnation à sec donne une mauvaise dispersion métallique qui peut être due d'une part à la charge métallique non adaptée à ce mode de préparation et d'autre part à la nature du sel précurseur utilisé ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) qui peut par interaction avec la surface du  $\text{TiO}_2$  favoriser l'agglomération des espèces platiniques.

### **1.2.2.2) Influence de la quantité et de la nature de la base ajoutée sur l'activité du catalyseur $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$**

#### ***1.2.2.2.a) Influence du ratio $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$***

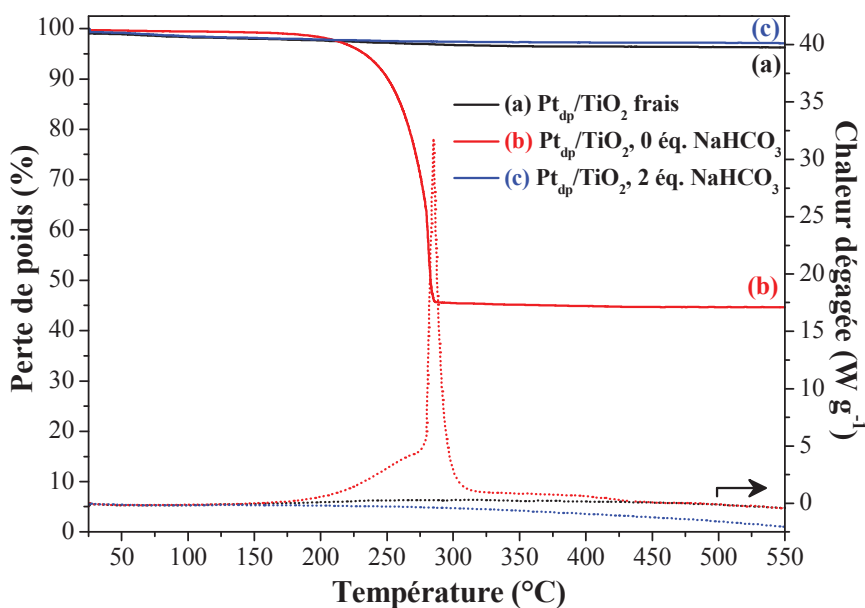
Afin d'étudier l'apport du support oxyde en matière de propriétés acido-basiques, nous avons évalué dans un premier temps l'influence de la quantité de la base faible ajoutée sur l'activité catalytique de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ . La Figure 67 compare l'évolution des concentrations et la variation du pH à différents ratios molaires  $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$ .



**Figure 67 :** Influence de la quantité de base faible ajoutée sur les performances catalytiques de Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub>.

0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, HMF/Pt=100.

L'oxydation du HMF en présence de Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> et sans ajout de base faible est relativement longue et n'est pas complète après 12 h de réaction (Figure 67a). Les produits majoritairement formés sont le DFF et le FFCA. Les vitesses d'oxydation de la fonction aldéhyde des deux intermédiaires sont très faibles du fait du pH acide du milieu qui ne favorise pas l'hydratation de ce groupement fonctionnel en gem-diol qui se transforme ensuite en fonction acide par déshydrogénation oxydante. La baisse du pH est accompagnée d'une augmentation du défaut de bilan qui atteint 60% après 12 h de réaction. En l'occurrence, nous avons effectué une analyse thermogravimétrique du catalyseur récupéré à la fin du test catalytique afin de la comparer avec le profil du catalyseur frais. La Figure 68 regroupe les profils de perte de masse en fonction de la température du catalyseur frais et des catalyseurs récupérés après tests catalytiques sans et avec ajout de base faible (2 éq.).



**Figure 68 :** Comparaison des analyses thermogravimétriques du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  frais et ceux récupérés après tests catalytiques sans ajout de base et en présence de 2 éq.  $\text{NaHCO}_3$ .

Le catalyseur frais et le catalyseur récupéré après test catalytique à 2 éq. de  $\text{NaHCO}_3$  présentent des profils de perte de masse comparable (<5% de perte de poids), contrairement au catalyseur récupéré après le test catalytique sans ajout de base où la perte est supérieure à 50%. Ce résultat montre que le défaut de bilan observé lors du test catalytique est dû à une forte adsorption du HMF et de ses produits d'oxydation sur la surface du catalyseur d'où la nécessité de travailler en milieu alcalin.

L'ajout d'une quantité inférieure à la stœchiométrie (2 éq.) nécessaire pour neutraliser la totalité des composés acides formés ne permet pas d'atteindre un rendement quantitatif en FDCA après 24 h de réaction (Figure 67b). Le HMF est totalement converti après 2 h et le produit majoritairement formé est le FFCA. L'oxydation de ce dernier est relativement lente du fait du pH acide du milieu qui est de l'ordre de 3 après conversion totale du HMF. A pH inférieur à 3 le FDCA cristallise d'où le défaut de bilan observé qui est de 10% après 12 h et qui atteint plus de 25% après 24 h.

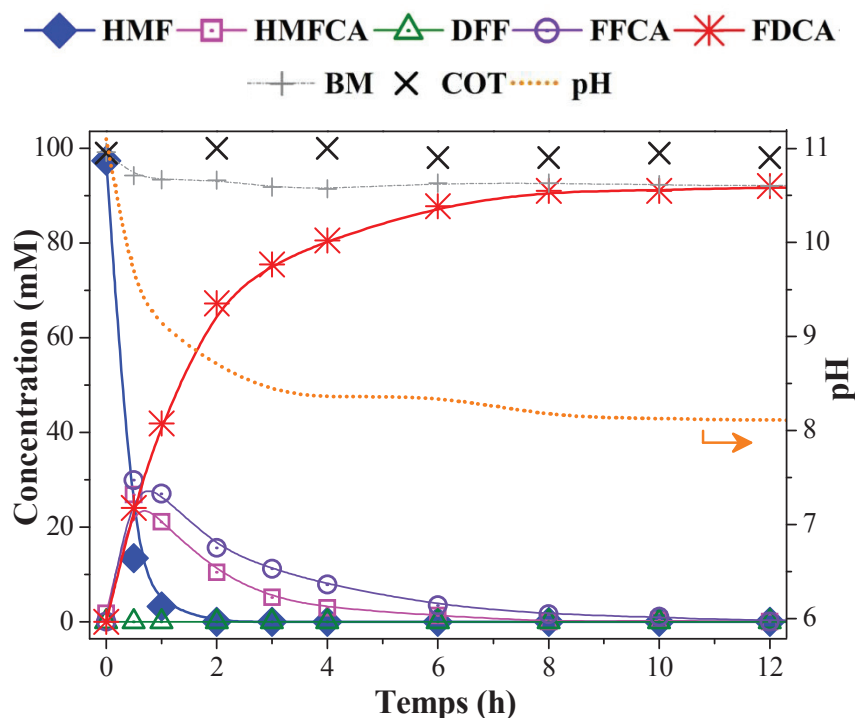
Une légère différence d'activité catalytique est observée quand on compare l'évolution des concentrations du HMF et de ses produits d'oxydation en présence de 2 et 4 éq. de  $\text{NaHCO}_3$  (Figure 67c et d). Le HMF est totalement converti après 2 h et un rendement quantitatif en FDCA est obtenu après 12 h de réaction pour le rapport 2. Un écart de bilan de matière de 2-3% est observé avec les deux ratios. En revanche, le pH du milieu à la fin de la réaction (24 h) est de 6,1 à 2 éq. de  $\text{NaHCO}_3$  et de 7,6 à 4 éq. de  $\text{NaHCO}_3$ .

Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que l'utilisation du support  $\text{TiO}_2$  permet d'effectuer la réaction avec un rapport optimum  $\text{NaHCO}_3/\text{HMF}$  de 2 au lieu de 4 pour des résultats catalytiques équivalents à ceux obtenus avec les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$ .



## 1.2.2.2.b) Influence de la nature de la base ajoutée ( $\text{NaHCO}_3$ vs $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Comme pour les catalyseurs au Pt supporté sur charbon, nous avons étudié l'influence de la nature de la base faible ( $\text{CO}_3^{2-}$  vs  $\text{HCO}_3^-$ ) sur l'activité catalytique du  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  en substituant  $\text{NaHCO}_3$  par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dans un premier temps, l'oxydation est effectuée en présence de 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , quantité stœchiométrique nécessaire pour neutraliser les acides formés. La Figure 69 présente l'évolution des concentrations du HMF et ses produits d'oxydation et la variation du pH au cours du temps en présence de 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



**Figure 69 :** Evolution des concentrations en HMF et ses produits d'oxydation et variation du pH en fonction du temps à 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en présence de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ .

0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :HMF:Pt=2:1:0,01

La Figure 69 montre que la substitution du bicarbonate par le carbonate permet d'améliorer nettement l'activité catalytique de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  (cf. Figure 67c). Le HMF est, cette fois-ci complètement oxydé après 1 h. Les intermédiaires majoritairement détectés sont le HMFCa et le FFCA. La formation du HMFCa en quantité maximale importante (26 mM) par rapport à la quantité obtenue en présence de  $\text{NaHCO}_3$  (8 mM après 30 min) est due au pH élevé du milieu qui favorise l'oxydation de la fonction aldéhyde par rapport à la fonction alcool vu que l'intermédiaire DFF n'est pas détecté. On constate également que le HMFCa et le FFCA sont formés en proportion presque équivalente (maximale à 30 min) et l'oxydation du FFCA est plus rapide et totale après 10 h comparé à plus de 12 h en présence de  $\text{NaHCO}_3$  (Figure 67c). En revanche, un écart au bilan matière de 7% est observé en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Figure 69). Un ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ /HMF de 1 a été testé, mais il ne permet pas d'améliorer les performances catalytiques du  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  par rapport à 2 éq. de  $\text{NaHCO}_3$  (non montré).

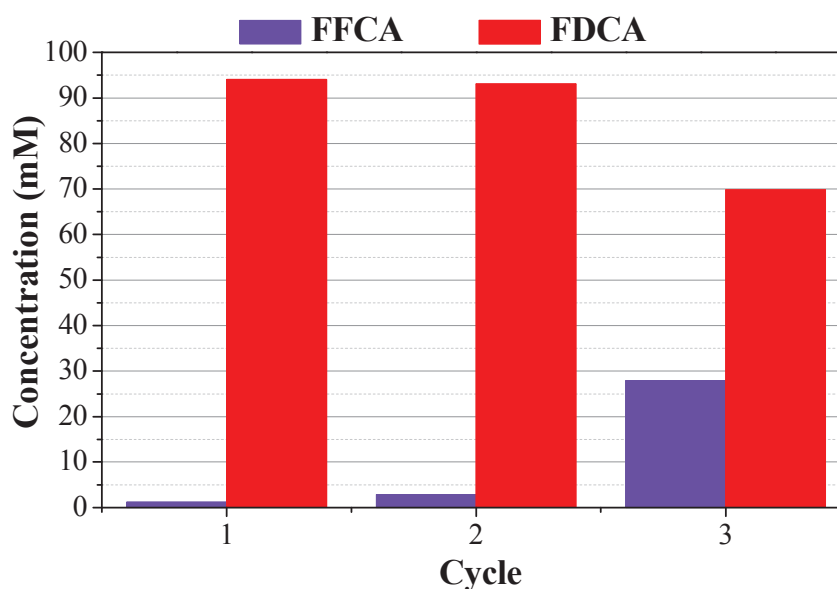
In fine, le catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  présente une activité catalytique comparable au

catalyseur  $Pt_{imp}/C$  en présence de  $NaHCO_3$ . Le HMF est totalement converti après 1 h et un rendement quantitatif en FDCA est obtenu après de 12 h de réaction. Cependant, en présence de  $Na_2CO_3$ , une légère amélioration est observée en présence de  $Pt_{dp}/TiO_2$ , accompagné d'un écart au bilan molaire de l'ordre de 7% de la quantité de HMF initialement introduite.

### **I.2.2.3) Recyclage du catalyseur $Pt_{dp}/TiO_2$**

La recyclabilité du catalyseur  $Pt_{dp}/TiO_2$  a été évaluée par réutilisations successives en réacteur batch avec de nouvelles solutions du HMF dans les conditions standard d'oxydation (40 bar, 100 °C, HMF/Pt=100).

Le catalyseur est recyclé deux fois. La première réutilisation est réalisée après lavage, séchage et réactivation sous flux d'hydrogène à 300°C pendant 2 h. La seconde est réalisée sans réactivation du catalyseur récupéré, après lavage et séchage sous air à 110°C. La Figure 70 compare l'évolution des rendements en FFCA et FDCA après 10 h de réaction pour les trois cycles d'utilisation en présence de 4 éq. de  $NaHCO_3$ .



**Figure 70 :** Tests de recyclage du catalyseur  $Pt_{dp}/TiO_2$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $Na_2CO_3$ :HMF:Pt=4:1:0,01, 10 h.*

La même tendance observée que dans le cas de  $Pt_{imp}/C_{L3S}$  est obtenue en présence de  $Pt_{dp}/TiO_2$ . La réactivation du catalyseur sous flux d'hydrogène est nécessaire afin de maintenir une activité catalytique identique au cours des recyclages. La lixiviation de l'espèce métallique est également détectée, et elle de l'ordre de 3%.



### I. 3 Catalyseurs monométalliques supportés sur $\text{ZrO}_2$

#### I. 3. 1) Description des catalyseurs

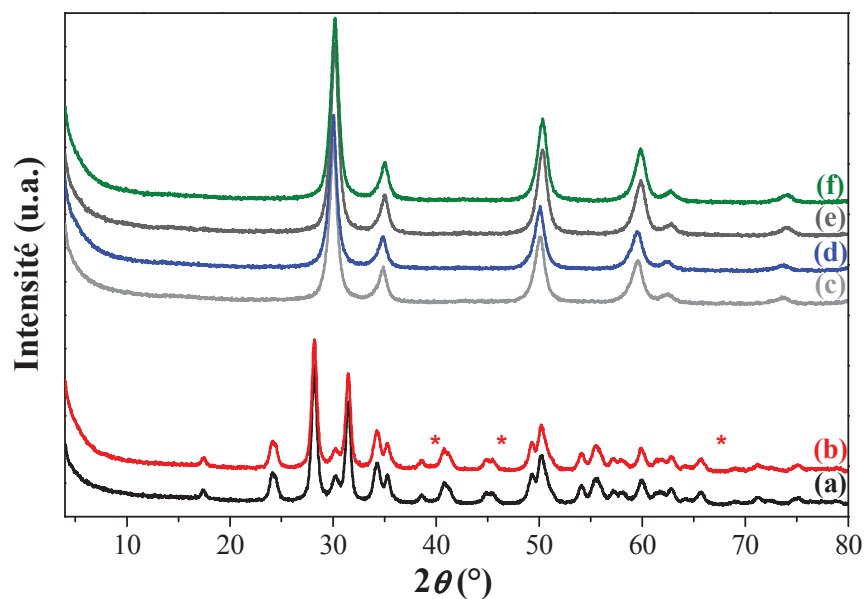
Les catalyseurs au Pt supportés sur  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  dopé à  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ont été préparés par dépôt-précipitation suivant le même protocole utilisé pour préparer  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ . Le Tableau 57 donne les propriétés texturales des trois catalyseurs préparés et la taille moyenne des particules calculée à partir des clichés MET du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2$ .

**Tableau 57** : Catalyseurs au Pt supportés sur solides à base de  $\text{ZrO}_2$ .

| Catalyseur                                                              | Surface<br>Spécifique BET<br>( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) | Volume poreux<br>( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) | Diamètre<br>moyen de pores<br>(nm) | Taille de<br>particules<br>(nm) |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| <b>3,3%Pt<sub>dp</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>                              | 57±1                                                        | 0,186                                            | 10,98                              | 2,0±0,5                         |
| <b>3,1%Pt<sub>dp</sub>/ZrO<sub>2</sub>- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 127±1                                                       | 0,217                                            | 5,44                               | -                               |
| <b>2,7%Pt<sub>dp</sub>/ZrO<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 118±1                                                       | 0,237                                            | 6,44                               | -                               |

Pour les trois catalyseurs aucune raie de diffraction du Pt n'a été détectée sur les diffractogrammes exceptées celles attribuées à  $\text{ZrO}_2$ , ce qui suggère la présence de petites cristallites de Pt (<2 nm) sur la surface des supports (Figure 71).

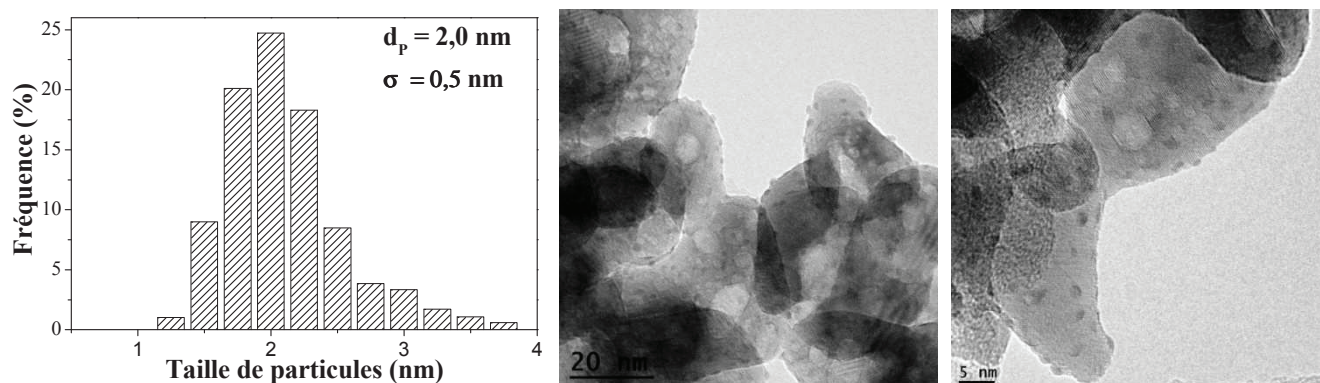
$\text{ZrO}_2$  est cristallisé majoritairement en réseau monoclinique. Par contre, le dopage de  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$  permet d'une part de stabiliser la zirconie sous sa phase tétragonale et d'autre part d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux. En plus, l'analyse DRX ne décèle aucune raie de diffraction de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , cela implique qu'ils sont soit bien dispersés sur la surface du  $\text{ZrO}_2$  soit ils forment une solution solide avec  $\text{ZrO}_2$  [210]. Au niveau des propriétés acido-basiques, des études ont montré que le dopage de  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{La}_2\text{O}_3$  permet d'améliorer la basicité du support en augmentant le nombre des sites basiques forts [211]. L'utilisation des  $\text{ZrO}_2$  dopés au Y et La comme supports a comme objectif la création d'un effet de synergie entre l'espèce métallique (Pt) et les sites basiques (support) afin d'améliorer les vitesses d'oxydation voire essayer de réduire la quantité de base faible ajoutée.



**Figure 71 :** Diffractogrammes de catalyseurs  $Pt_{dp}$  supportés les trois oxydes à base de  $ZrO_2$ .

(a)  $ZrO_2$ , (b) 3,3% $Pt_{dp}/ZrO_2$ , (c)  $ZrO_2-La_2O_3$ , (d) 3,1% $Pt_{dp}/ZrO_2-La_2O_3$ , (e)  $ZrO_2-Y_2O_3$ , (f) 2,7% $Pt_{dp}/ZrO_2-Y_2O_3$ , \* Angles de diffraction du Pt.

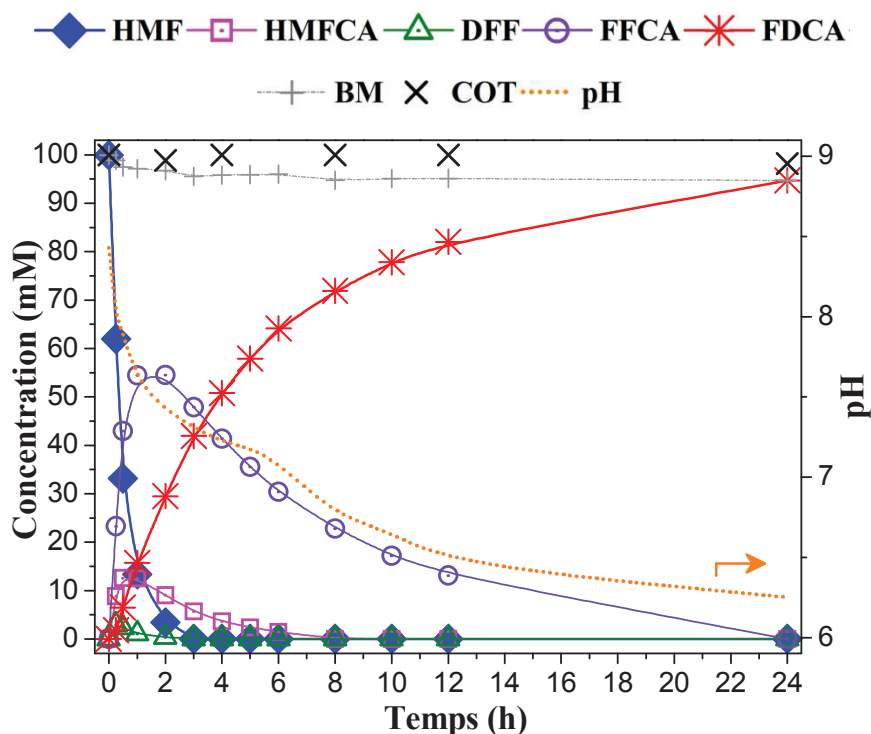
Seul le catalyseur  $Pt_{dp}/ZrO_2$  a été analysé par TEM. Les clichés obtenus montrent que les particules de Pt sont bien dispersées sur la surface de  $ZrO_2$  et le catalyseur présente une distribution de tailles étroite autour de 2 nm (**Figure 72**).



**Figure 72 :** Clichés MET du 3,3% $Pt_{dp}/ZrO_2$  et distribution de tailles de particules.

### I. 3. 2) Performances catalytiques

L'oxydation du HMF en présence des catalyseurs Pt supportés sur  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-La_2O_3$  et  $ZrO_2-Y_2O_3$  ont été testés dans les conditions standard de pression et de température (sous 40 bar d'air et à 100 °C) en présence de 2 éq. de  $NaHCO_3$ , ratio optimal qui a permis de retrouver en présence de  $Pt_{dp}/TiO_2$  les performances catalytiques obtenues à 4 éq. en présence des catalyseurs  $Pt_{imp}/C$ . La **Figure 73** donne le suivi cinétique de l'oxydation du HMF et la variation du pH au cours du temps en présence de  $Pt_{dp}/ZrO_2$ .

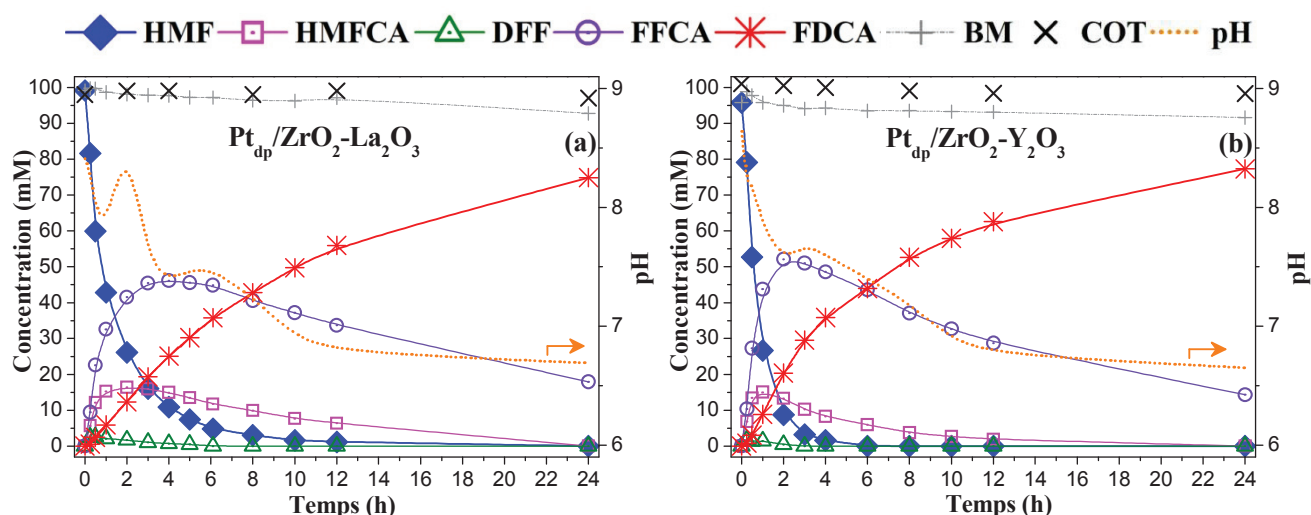


**Figure 73 :** Evolution des concentrations du HMF et ses produits d'oxydation et variation du pH en fonction de temps en présence de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $\text{NaHCO}_3$ :HMF:Pt=2:1:0,01*

Un profil de concentration similaire à celui obtenu en présence du  $\text{TiO}_2$  est observé. Le HMF est totalement converti après 2 h de réaction. L'intermédiaire primaire d'oxydation majoritaire est le HMFCFA (DFF est très réactif et réagit rapidement pour donner le FFCA). L'oxydation du FFCA formé est relativement lente. Un rendement de 80% en FDCA est obtenu après 12 h comparé à plus de 95% en présence du  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  dans les mêmes conditions. La totalité du FFCA restant est convertie après 24 h et le pH du milieu diminue de 8,4 à 6,2. Un écart de 5% au bilan matière est calculé d'où la légère différence entre le bilan molaire (BM) CLHP et le bilan calculé par mesures du COT.

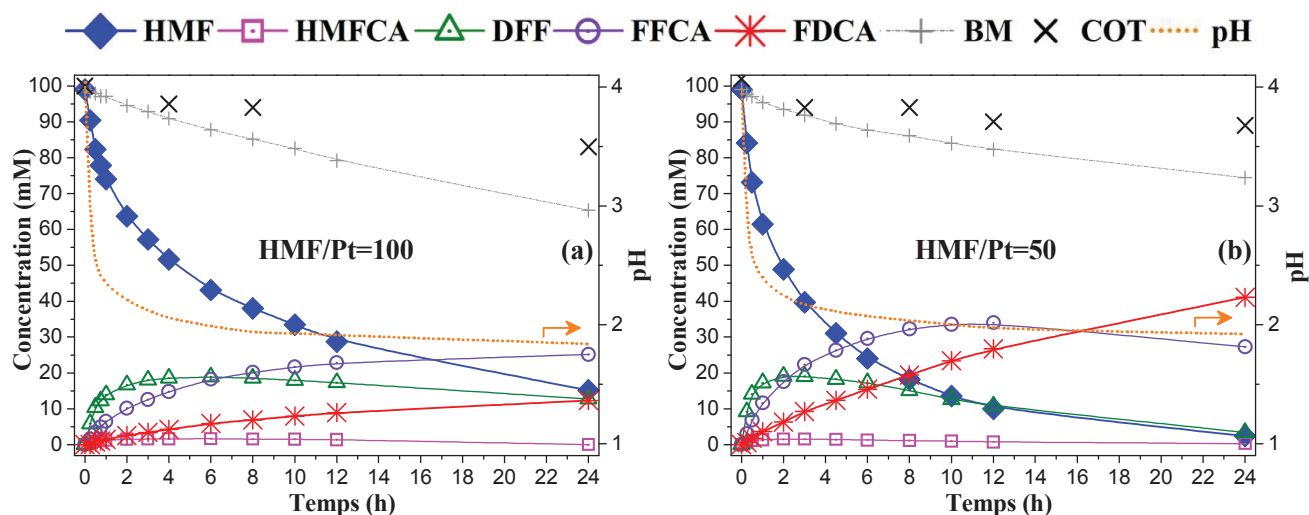
En revanche, le dopage du support  $\text{ZrO}_2$  par  $\text{La}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$  n'apporte pas d'amélioration pour les performances catalytiques du Pt (Figure 74). En présence de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , la conversion du HMF est très lente et elle n'est complète qu'après 12 h de réaction. L'oxydation des deux intermédiaires majoritairement formés (FFCA et FDCA) est très lente et elle n'est pas complète après 24 h de réaction (Figure 74a). En présence de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , le HMF est totalement converti après 4 h. Les vitesses d'oxydation du FFCA et du HMFCFA sont légèrement supérieures à celles observées en présence de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (Figure 74b). Un écart au bilan matière est observé en présence des deux catalyseurs (5-10%).



**Figure 74 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence de (a)  $Pt_{dp}/ZrO_2-La_2O_3$  et (b)  $Pt_{dp}/ZrO_2-Y_2O_3$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $NaHCO_3:HMF:Pt=2:1:0,01$*

L'utilisation d'un catalyseur 5%Pt/ZrO<sub>2</sub> en oxydation du HMF a été reporté par Lilga et coll.[156,157] en milieu neutre (sans ajout de base). Les inventeurs revendiquent avoir converti complètement le HMF en réacteur batch sous pression sans ajout de base. Seuls le FDCA et l'acide lévulinique ont été détectés après 23 h de réaction, à 100 °C et sous 10 bar de O<sub>2</sub>. Les auteurs ne précisent pas la sélectivité obtenue en FDCA. A noter que l'oxydation dans leur essai est réalisée en présence d'une grande quantité de catalyseur (HMF/Pt=30 mol/mol). Nous avons donc essayé d'évaluer l'activité catalytique du  $Pt_{dp}/ZrO_2$  sans ajout de base dans les conditions standard de pression et de température. Deux ratios molaires HMF/Pt ont été testés, 100 et 50 mol/mol. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 75.



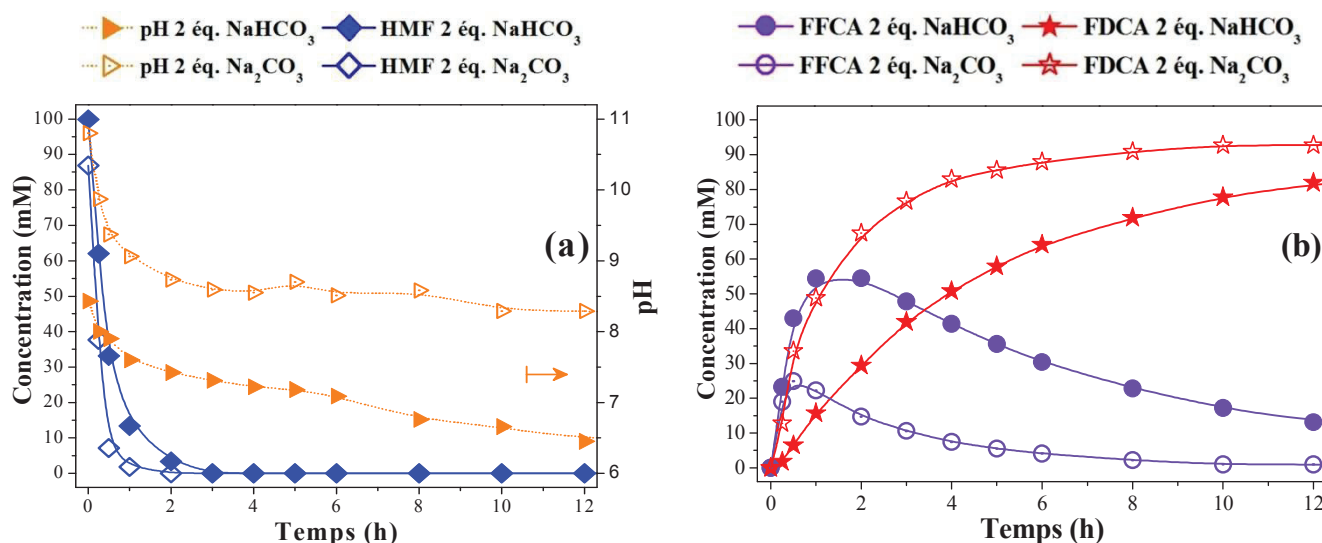
**Figure 75 :** Evolution des concentrations du HMF et ses produits d'oxydation et la variation du pH en fonction de temps en milieu neutre en présence de  $Pt_{dp}/ZrO_2$  avec (a)  $Pt/HMF=100$  et (b)  $HMF/Pt=50$ .

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air,  $NaHCO_3/HMF=2$*

Les essais en milieu neutre (sans ajout de base) réalisés en présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$  ou  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  ont montré que les vitesses d'oxydations du HMF et des intermédiaires formés sont ralenties voir inhibées à des pH au-dessous de 2. En plus, un grand écart au bilan matière est observé. La même tendance est observée en présence du  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2$ . Le DFF est formé en premier par déshydrogénation oxydante. Ensuite l'une de ses fonctions aldéhyde est oxydée pour donner le FFCA (par hydratation en gem-diol suivie de sa déshydrogénation oxydante pour former la fonction acide). Dès les premières heures de la réaction le pH diminue jusqu'à des valeurs inférieures à 2 (Figure 75a). Cette baisse est accompagnée d'une désactivation profonde du catalyseur. Cette désactivation est due d'une part au blocage des sites actifs par adsorption des composés acides et d'autre part à la lixiviation du Pt dans le milieu réactionnel. Cette lixiviation est de l'ordre de 30% à la fin de la réaction (analyse ICP). L'augmentation de la quantité de catalyseur (passage de HMF/Pt de 100 à 50) permet d'améliorer légèrement les vitesses d'oxydation, d'atteindre une conversion totale en HMF et un rendement en FDCA de 40% après 24 h (Figure 75b). Cependant, un défaut de bilan matière supérieur à 25% est observé dans les deux cas.

Ces résultats confirment que l'ajout d'une base faible est important afin d'éviter la désactivation rapide du catalyseur par adsorption des composés acides formés sur la surface du catalyseur qui engendre non seulement le blocage des sites catalytiques mais aussi la lixiviation de l'espèce active dans le milieu réactionnel.

Nous avons également étudié l'influence de la nature de la base faible ajoutée ( $\text{CO}_3^{2-}$  vs  $\text{HCO}_3^-$ ) sur les performances catalytiques de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2$  en remplaçant  $\text{NaHCO}_3$  par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La Figure 76 compare les résultats obtenus en présence de 2 éq.  $\text{NaHCO}_3$  et de 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La Figure 76a représente simultanément la disparition du HMF et la variation du pH au cours du temps et la Figure 76b montre l'évolution des concentrations du FFCA et FDCA formés.



**Figure 76 :** Influence de la nature de la base ajoutée ( $\text{CO}_3^{2-}$  vs  $\text{HCO}_3^-$ ) sur la variation du pH et sur l'évolution des concentrations du HMF, FFCA et FDCA au cours du temps.

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, Pt/HMF=100*

Une amélioration des performances catalytiques de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{ZrO}_2$  est observée en substituant  $\text{NaHCO}_3$  par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le HMF est converti après 1 h au lieu de 2 h en présence de  $\text{NaHCO}_3$ . La Figure 76a montre que la concentration en HMF au temps 0 est de 87 mM en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au lieu de 100 mM. Cela peut être expliqué par le fait qu'à pH=11 une partie du HMF est convertie en HMFCa pendant le temps de l'installation du réacteur. Au cours de la réaction, en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  le pH reste au-dessus de 8 comparé à 6,5 en présence de  $\text{NaHCO}_3$ . En plus, l'oxydation du FFCA est deux fois plus rapide. Le FFCA accumulé au cours de la réaction (concentration maximale) est en quantité deux fois moins importante en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Après 12 h de réaction, le FDCA est obtenu avec une sélectivité supérieure à 93% (Figure 76b). Un écart au bilan matière de 5% observé en présence des deux bases faibles.

### Conclusion

L'oxydation du HMF a été effectuée en réacteur batch avec des solutions aqueuses diluées (0,1 M HMF) à 100 °C et sous 40 bar d'air. Des catalyseurs à base de Pt, Pd et Ru supportés sur charbons et oxydes ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ ) ont été préparés par différentes méthodes et évalués en travaillant avec un ratio molaire HMF/métal de 100. L'effet du pH (quantité et nature de base ajoutée) sur l'activité des catalyseurs, la nature du support et une première approche de la stabilité de catalyseurs retenus ont été étudiés.

Nous avons montré que les catalyseurs au Pt présentent une activité catalytique prometteuse par rapport aux catalyseurs au Ru ou au Pd ( $\text{Pt} \gg \text{Ru} > \text{Pd}$ ). L'étude de l'influence de la méthode de préparation a montré que les performances catalytiques sont directement influencées par la nature du support et la dispersion métallique. La présence des fonctions oxygénées à la surface du  $\text{Pt}_{\text{ech}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  et des tailles importantes de particules métalliques altèrent l'activité catalytique. Nous avons aussi montré que l'ajout d'une base faible permet d'accélérer les vitesses d'oxydations. L'utilisation de 2 équ. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  permet d'améliorer les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de 4 équ. de  $\text{NaHCO}_3$  en maintenant le pH à une valeur ( $>8$ ) qui favorise l'oxydation de la fonction aldéhyde du FFCA.

En présence des catalyseurs au Pt supportés sur C,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , et dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air et HMF/Pt=100) et en milieu alcalin faible (2 équ.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), le HMF est intégralement converti après 1 h et le FDCA est formé avec une sélectivité élevée ( $>98\%$ ) après 12 h de réaction.



## Références

---

- <sup>205</sup> M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* 16 (2014) 516-547.
- <sup>206</sup> K. Yamaguchi, N. Misuno, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 (2002) 4538-4542.
- <sup>207</sup> T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today* 19 (1994) 247-284.
- <sup>208</sup> M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today* 54 (2000) 127-141
- <sup>209</sup> M. S. Ide, D. D. Falcone, R. J. Davis, *J. Catal.* 311 (2014) 295-305.
- <sup>210</sup> J. R. Sohn, H. D. Choi, D. C. Shin, *Bull. Korean. Chem. Soc.* 27 (2006) 821-829.
- <sup>211</sup> T. Caillot, Z. Salama, N. Chanut, F. J. Cadete Santos Aires, S. Bennici, A. Auroux, *J. of Solid State Chem.* 203 (2013) 79-85.

## II Partie 2 : Oxydation aérobie du HMF en réacteur fermé en présence de catalyseurs bimétalliques

### Introduction

Les catalyseurs monométalliques à base de Pt supporté sur charbons et sur oxydes ( $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ ) préparés respectivement par imprégnation liquide et par dépôt-précipitation ont permis de convertir le HMF en FDCA avec une sélectivité élevée après 12 h de réaction en présence d'une base faible, dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air,  $\text{HMF/Pt}=100$ ). Cependant, les tests de recyclage de  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{L3S}}$  et de  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  effectués en présence de 4 éq. de  $\text{NaHCO}_3$  ont montré qu'une réactivation du catalyseur est nécessaire après chaque cycle de réutilisation. En plus, une faible quantité (2-3%) du Pt est lixiviée dans le milieu réactionnel. La solution proposée est de promouvoir les catalyseurs au Pt avec un deuxième métal (métal pauvre) dans l'espoir d'améliorer leur activité et stabilité au cours des réutilisations.

En se basant sur des travaux antérieurs au sein de notre équipe et dans la bibliographie, nous avons choisi d'utiliser le Bi comme promoteur du fait de ses propriétés oxophiles qui ont permis d'améliorer l'activité et la stabilité catalytique des catalyseurs au Pt et au Pd lors des réactions d'oxydation des alcools ou des aldéhydes en milieu aqueux [212,213,214,215,216]. Des catalyseurs bimétallique PtBi- ont été donc préparés et testés dans les conditions standard d'oxydation en milieu aqueux alcalin ( $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

### II. 1 Description des catalyseurs bimétalliques

Les catalyseurs bimétalliques Pt-Bi supportés sur charbons et sur  $\text{TiO}_2$  ont été préparés suivant la méthode d'oxydo-réduction développée au sein de notre laboratoire [214]. Le Bi est déposé par oxydo-réduction de surface à partir d'une solution aqueuse de sel en milieu réducteur avec différents ratios molaires Bi/Pt (0-1). Deux modes de préparation ont été utilisés, ex-situ (ex) en utilisant comme précurseur métallique le  $\text{BiONO}_3$  (préparation classique) ou in-situ (in) dans le réacteur batch avant test catalytique en milieu alcalin faible en utilisant comme sel précurseur le sel  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (partie expérimentale II.2.3.5). Le Tableau 58 regroupe les catalyseurs bimétalliques préparés ex-situ à partir des catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$  et  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ .

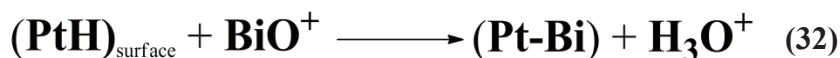


**Tableau 58 :** Catalyseur bimétallique Pt-Bi supportés sur C et TiO<sub>2</sub> préparés ex-situ avec différents ratios molaires Bi/Pt.

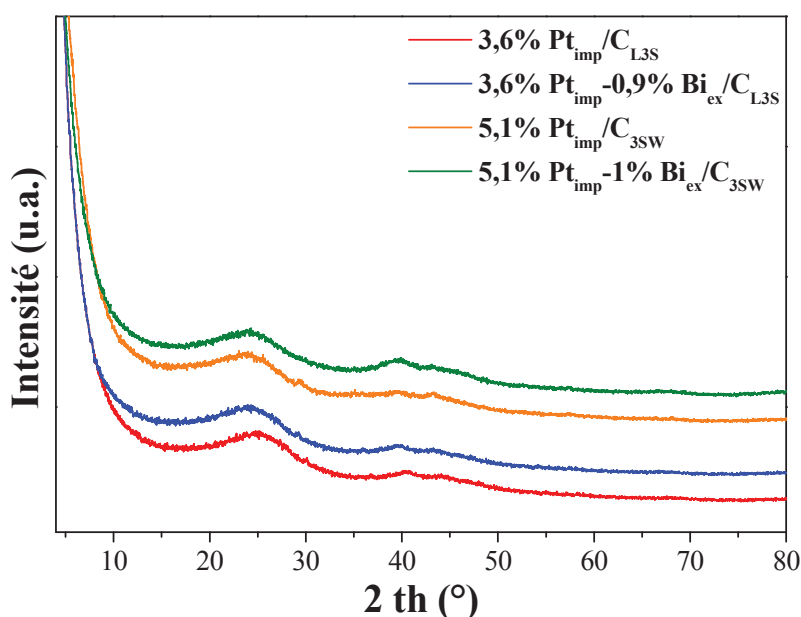
| Catalyseur bimétallique                                        | Catalyseur monométallique mis en œuvre  | Ratio molaire Bi/Pt <sup>a</sup> (mol/mol) | Taille de cristallites (nm) | Dispersion <sup>b</sup> (%) |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 3,6%Pt <sub>imp</sub> -0,9%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>L3S</sub>  |                                         | 0,25                                       | n.d.                        | 22                          |
| 3,6%Pt <sub>imp</sub> -1,9%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>L3S</sub>  | 3,6%Pt <sub>imp</sub> /C <sub>L3S</sub> | 0,52                                       | n.d.                        | -                           |
| 3,5%Pt <sub>imp</sub> -3,4%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>L3S</sub>  |                                         | 0,96                                       | n.d.                        | -                           |
| 5%Pt <sub>imp</sub> -0,4%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>3SW</sub>    |                                         | 0,07                                       | n.d.                        | -                           |
| 5%Pt <sub>imp</sub> -0,7%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>3SW</sub>    | 5,1%Pt <sub>imp</sub> /C <sub>3SW</sub> | 0,13                                       | n.d.                        | -                           |
| 5,1%Pt <sub>imp</sub> -1%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>3SW</sub>    |                                         | 0,20                                       | n.d.                        | 14                          |
| 4,5%Pt <sub>imp</sub> -1,65%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>3SW</sub> |                                         | 0,36                                       | n.d.                        | -                           |
| 3,5%Pt <sub>dp</sub> -0,3%Bi <sub>ex</sub> /TiO <sub>2</sub>   |                                         | 0,09                                       | n.d.                        | -                           |
| 3,3%Pt <sub>dp</sub> -0,7%Bi <sub>ex</sub> /TiO <sub>2</sub>   | 3,6%Pt <sub>dp</sub> /TiO <sub>2</sub>  | 0,21                                       | n.d.                        | -                           |
| 3,5%Pt <sub>dp</sub> -1,1%Bi <sub>ex</sub> /TiO <sub>2</sub>   |                                         | 0,31                                       | n.d.                        | -                           |
| 3,4%Pt <sub>dp</sub> -1,4%Bi <sub>ex</sub> /TiO <sub>2</sub>   |                                         | 0,4                                        | n.d.                        | -                           |

<sup>a</sup> ICP, <sup>b</sup> Chimisorption CO

La méthode de préparation utilisée pour les catalyseurs bimétalliques permet de déposer sélectivement et de façon homogène le Bi sur la surface du Pt. Le dépôt du Bi a lieu après déshydrogénation du glucose (ajouté comme agent réducteur) à la surface du Pt, où l'hydrogène chimisorbé est ensuite oxydé par l'oxyde de bismuth (BiO<sup>+</sup>), suivant l'équation (32).

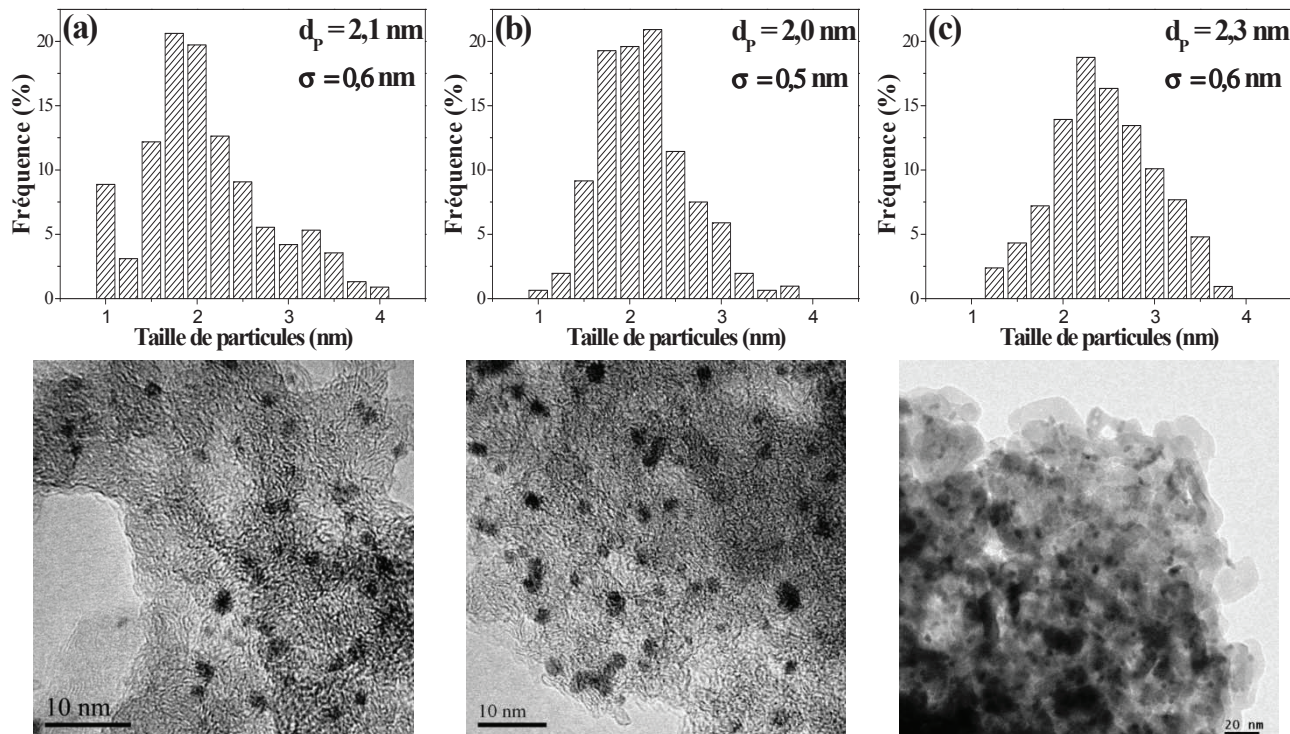


L'analyse DRX de l'ensemble des catalyseurs bimétallique préparés ne révèle aucune présence de raies de diffraction qui peuvent être attribués au Bi ou ses oxydes vu que ce promoteur est ajouté en faibles quantités (Figure 77). En plus, aucun changement n'a été observé sur les angles de diffraction du Pt. A noter qu'on exclue la formation un alliage PtBi par la méthode utilisée du fait que le catalyseur bimétallique obtenu ne subit aucun traitement thermique.



**Figure 77 :** Diffractogrammes représentatifs de quelques catalyseurs bimétalliques supportés sur charbons préparés ex-situ.

Les distributions de tailles des particules calculées à partir des clichés MET confirment que la méthode de dépôt de Bi utilisée permet de préserver une bonne dispersion du Pt sur la surface du support. La taille moyenne des particules métalliques est restée autour de 2 nm (Figure 78).



**Figure 78 :** Clichés MET représentatifs du (a)  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{L3S}$ , (b)  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{3SW}$  et (c)  $Pt_{dp}-Bi_{ex}/TiO_2$  et leurs distributions de taille des particules.

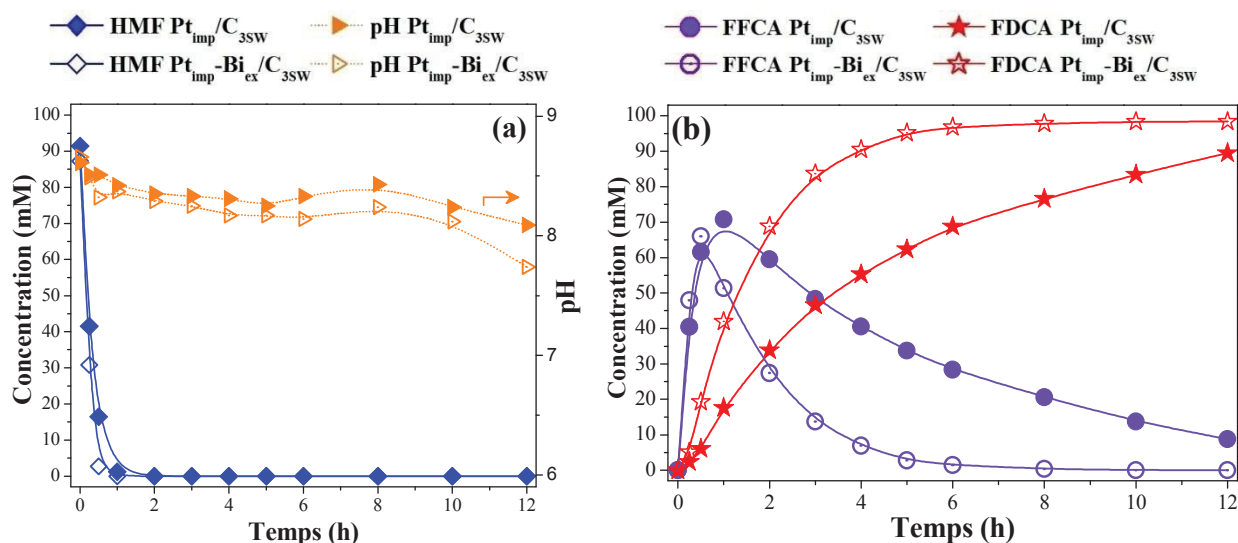
L'analyse dispersive en énergie (EDX) a été effectuée sur des particules isolées du

catalyseur 3,6%Pt<sub>imp</sub>-0,9%Bi/C<sub>L3S</sub> (Bi/Pt=0,25) avec une résolution spatiale de 2-20 nm. Des ratios molaires Bi/Pt allant de 0,2 à 0,3 ont été obtenus. Par ailleurs, sur l'ensemble des particules analysées, aucune particule de Bi n'a été détectée séparément sur le support. Cela confirme que le Bi est déposé sur les particules de Pt. En l'occurrence, la mesure de la dispersion métallique par chimisorption de CO révèle une diminution d'accessibilité aux particules de Pt par rapport au catalyseur père (3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub>) de 60% à 22% après dépôt de Bi connu pour être inactif vis-à-vis de la chimisorption de CO.

## II. 2 Performances catalytiques

### II. 2. 1) Catalyseurs Pt-Bi supporté sur charbons

Les catalyseurs bimétalliques Pt-Bi ont été testés dans les conditions standard d'oxydation à 100 °C et sous 40 bar d'air. Afin d'évaluer l'apport du Bi sur l'activité des catalyseurs au Pt, nous avons dans un premier temps évalué les performances catalytiques du catalyseur 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> en présence de 4 éq. de NaHCO<sub>3</sub> et les avons comparées ensuite à celles obtenues avec le catalyseur monométallique parent (5,1%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub>). La Figure 79 compare (a) l'évolution de la concentration du HMF et la variation du pH et (b) l'évolution des concentrations en FFCA et en FDCA formés au cours de la réaction.



**Figure 79 :** Influence de la promotion du Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub> par le Bi (Bi/Pt).

*0,1 M HMF, 100 °C, 40 bar d'air, Pt/HMF=100*

En présence de 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> (Bi/Pt=0,2), la vitesse d'oxydation du FFCA est nettement accélérée par rapport au catalyseur monométallique 5,1%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>3SW</sub>. La conversion du HMF est totale en moins de 1 h et l'oxydation du FFCA formé est complète après 6 h (>99%) comparé à plus de 12 h en absence de Bi. De même, la promotion du catalyseur 3,6%Pt<sub>imp</sub>/C<sub>L3S</sub> par le Bi avec un ratio Bi/Pt de 0,25 permet aussi d'accélérer significativement la vitesse d'oxydation du FFCA. Le Tableau 59 regroupe les performances catalytiques obtenues en présence du catalyseur monométallique Pt<sub>imp</sub>/C et des catalyseurs

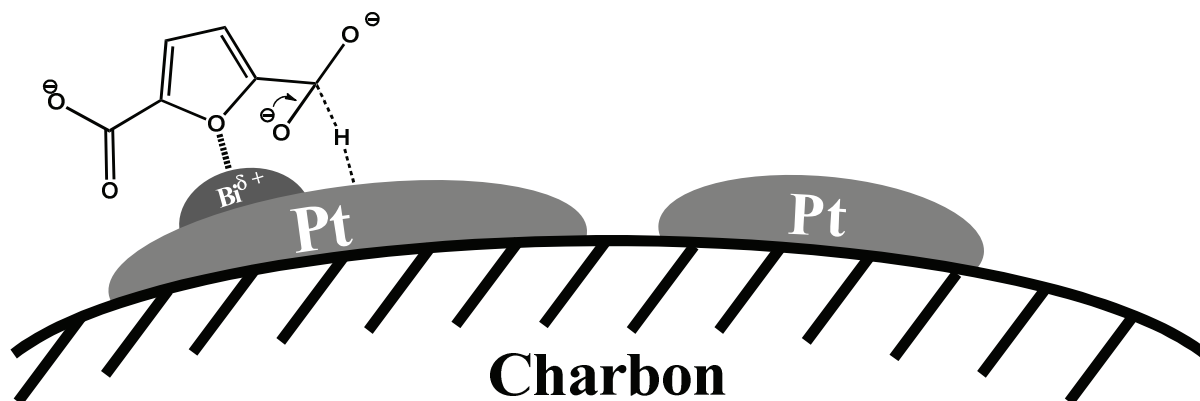
bimétalliques après 1 h et 6 h de réaction.

**Tableau 59** : Comparaison des performances catalytiques des catalyseurs Pt<sub>imp</sub>/C : influence de la promotion par le Bi.

| Catalyseur                                                    | Bi/Pt<br>(mol/mol) | Temps de réaction |                |                |                |                |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                                               |                    | 1 h               | 2 h            |                | 6 h            |                |
|                                                               |                    | Conv. HMF<br>(%)  | [FFCA]<br>(mM) | [FDCA]<br>(mM) | [FFCA]<br>(mM) | [FDCA]<br>(mM) |
| 5,1%Pt <sub>imp</sub> /C <sub>3SW</sub>                       | 0                  | 99                | 59             | 34             | 28             | 69             |
| 3,6%Pt <sub>imp</sub> /C <sub>L3S</sub>                       | 0                  | 99                | 54             | 40             | 12             | 73             |
| 5,1%Pt <sub>imp</sub> -1%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>3SW</sub>   | 0,2                | 100               | 28             | 69             | 1              | 97             |
| 3,6%Pt <sub>imp</sub> -0,9%Bi <sub>ex</sub> /C <sub>L3S</sub> | 0,25               | 100               | 38             | 60             | 3              | 96             |

100 °C, 40 bar d'air, NaHCO<sub>3</sub>:HMF:Pt=4:1:0,01

On constate que la promotion des catalyseurs Pt<sub>imp</sub>/C par le Bi n'influence pas directement l'oxydation du HMF mais permet d'accélérer très nettement l'oxydation de la fonction aldéhyde du FFCA pour donner le FDCA. Cette accélération peut être due à une interaction entre des électrons  $\pi$  du cycle furanique et le Bi. En effet, le caractère oxophile du Bi pourrait faciliter la chimisorption du gem-diol, formé par hydratation de la fonction aldéhyde, sur la surface du catalyseur accélérant ainsi sa déshydrogénation en fonction acide (Schéma 50).



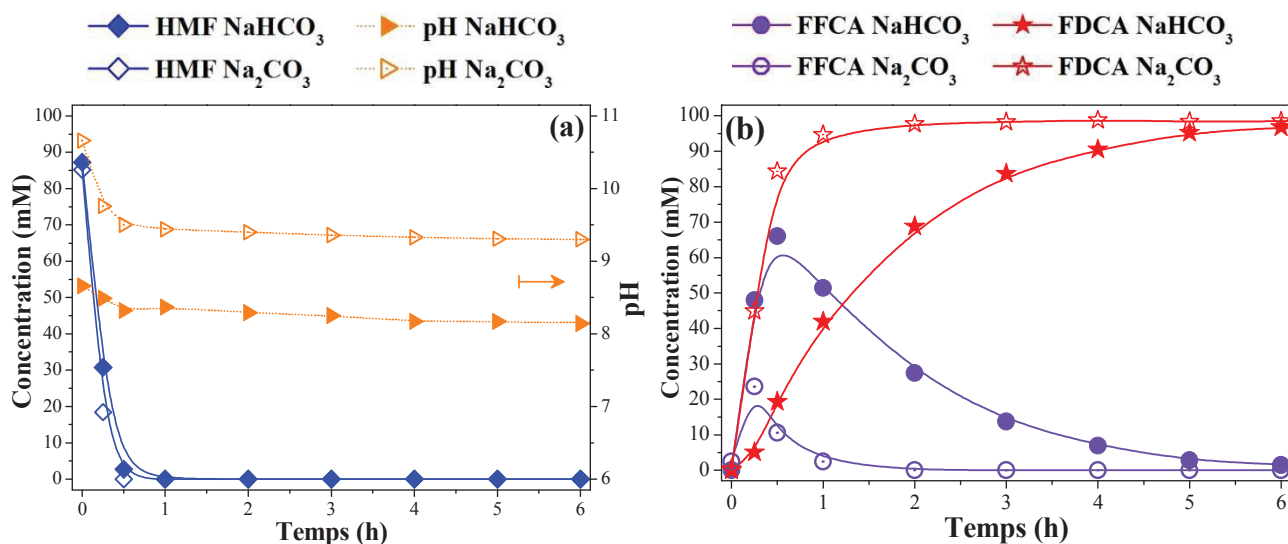
**Schéma 50** : Interactions possible entre le Bi et le FFCA.

Un autre point positif constaté en présence des catalyseurs bimétalliques est l'absence de lixiviation du Pt dans le milieu réactionnel (<0,5%) par rapport aux catalyseurs monométalliques dont la lixiviation du Pt est de l'ordre de 2 à 3%.

### II.2.1.1) Influence de la nature et la quantité de base ajoutée

Comme pour les catalyseurs monométalliques, nous avons étudié l'influence de la nature et de la quantité de base ajoutée en comparant les performances catalytiques du

catalyseur 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> en présence de NaHCO<sub>3</sub> et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dans un premier temps, on a étudié l'influence de la nature du contre-ion (Na<sup>+</sup> vs K<sup>+</sup>) qui s'est avérée sans influence sur l'activité catalytique. Ensuite, la base faible NaHCO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub>=10,3) a été remplacée par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pK<sub>a</sub>=6,2). La Figure 80 compare (a) l'évolution de la concentration en HMF et la variation du pH et (b) l'évolution des concentrations en FFCA et en FDCA formés au cours du temps en présence de 4 éq. de NaHCO<sub>3</sub> et 4 éq. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

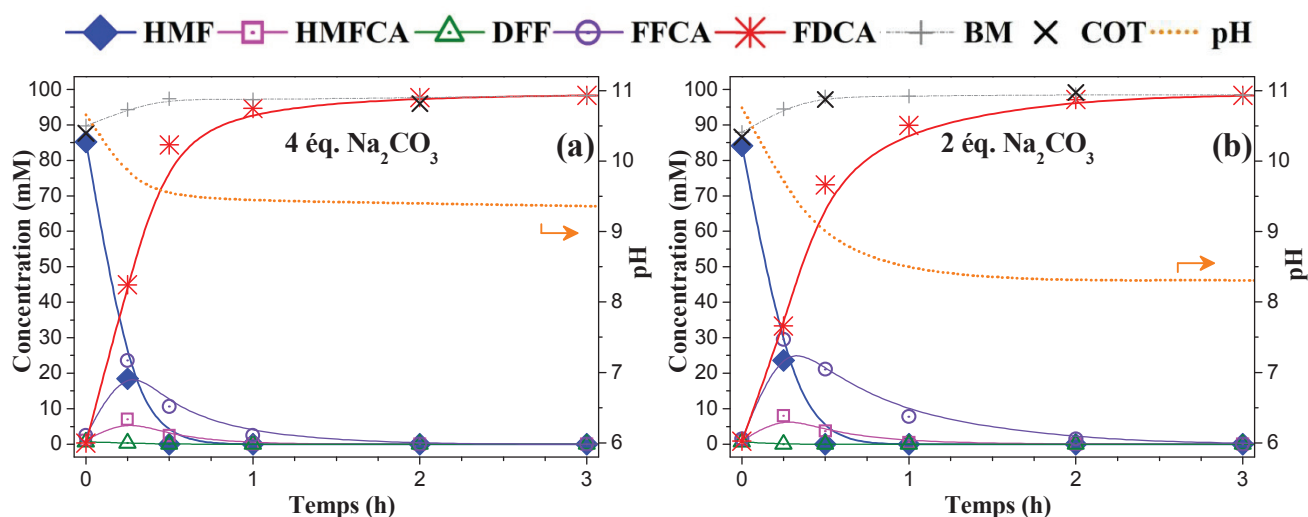


**Figure 80 :** Influence de la nature de la base ajoutée sur les performances catalytiques de 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub>.

100 °C, 40 bar d'air, base:HMF:Pt=4:1:0,01, Bi/Pt=0,2

La substitution de 4 éq. de NaHCO<sub>3</sub> (ou KHCO<sub>3</sub>) par 4 éq. de base faible plus basique comme Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permet d'augmenter significativement la vitesse d'oxydation du FFCA et la réaction est complète en moins de 2h avec un rendement quantitatif en FDCA. La conversion du HMF est totale après 30 min en présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comparé à 1 h en présence de NaHCO<sub>3</sub>. Les intermédiaires d'oxydation (HMFCA et FFCA), non montré, sont formés en faibles quantités et ils sont rapidement oxydés en FDCA avec une sélectivité qui dépasse 99% après 2 h comparée à 6 h en présence de NaHCO<sub>3</sub>. En présence de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, le pH à la fin de la réaction reste au-dessus de 9 (~9,4).

Dans le souci de réduire les quantités de base ajoutée, le catalyseur du 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> a été évalué en présence de 2éq. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figure 81b). La diminution de la quantité de base ajoutée n'affecte pas significativement les performances catalytiques du catalyseur bimétallique. Un rendement quantitatif en FDCA est atteint en un peu moins de 2h30 au lieu de 2 h en présence de 4 éq. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Figure 81a) et le pH du milieu à la fin de la réaction reste supérieur à 8. Compte tenu de ces résultats, le ratio optimal Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMF est de 2.

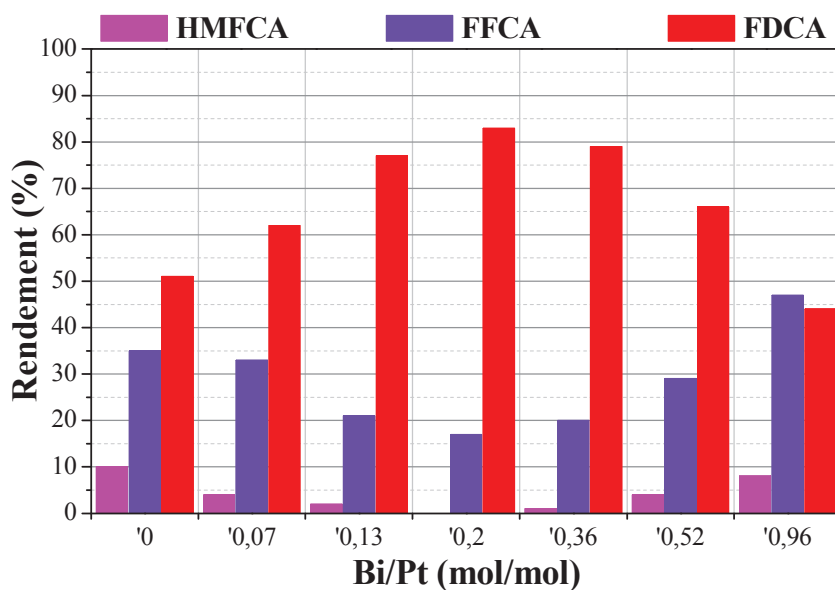


**Figure 81 :** Influence de la quantité de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ajoutée sur les performances catalytiques de  $5,1\%\text{Pt}_{\text{imp}}-1\%\text{Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ .

*100 °C, 40 bar d'air, HMF:Pt=1:0,01, Bi/Pt=0,2.*

### II.2.1.2) Influence du ratio Bi/Pt

Les catalyseurs au Pt promus par le Bi ont été utilisés dans de nombreuses réactions d'oxydation de composés oxygénés. Des ratios optimaux Bi/Pt ont été reportés selon la nature du substrat et les conditions opératoires, allant de 0,1 à 1 mol/mol [207, 212,214,215,217]. Afin d'évaluer l'influence de la promotion des catalyseurs au platine par le bismuth, nous avons comparé les performances catalytiques de cinq catalyseurs bimétalliques  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}$  avec des ratios molaires Bi/Pt différents, allant de 0,07 à 0,96. La Figure 82 donne les rendements molaires en HMFCa, FFCA et FDCA obtenus après 1 h de réaction dans les conditions standard d'oxydation (100°C, 40 bar,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:HMF:Pt}=2\text{:}1\text{:}0,01$ ).



**Figure 82 :** Influence du ratio molaire Bi/Pt sur les performances catalytiques du catalyseur



Pt<sub>imp</sub>/C : Rendements en HMFCA, FFCA et FDCA après 1h.

100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,01, 1h.

L'ajout du Bi permet de promouvoir l'activité des catalyseurs Pt<sub>imp</sub>/C. Cet effet est plus important lors de l'oxydation du FFCA en FDCA que pour l'oxydation du HMF en HMFCA ou DFF. Quel que soit le ratio Bi/Pt, le HMF est totalement converti en moins de 1 h en présence des catalyseurs préparés à partir de Pt<sub>imp</sub>/C. En revanche, les résultats obtenus (Figure 82) montrent qu'il existe une gamme optimale (Bi/Pt autour de 0,2) permettant d'obtenir un rendement maximal en FDCA (>80% en 1h). Par ailleurs, l'augmentation du rapport Bi/Pt au-delà de 0,2 ralentit les vitesses de la réaction, suite à un recouvrement excessif des sites métalliques par le bismuth comme observé si on compare les rendements obtenus en présence du catalyseur monométallique (Bi/Pt=0) et le catalyseur bimétallique à Bi/Pt de 0,96. A noter qu'il a été montré qu'un catalyseur Bi/C est inactif vis-à-vis des réactions d'oxydation [218].

De nombreux auteurs ont proposé des interprétations sur l'effet promoteur du Bi sur l'activité catalytique des catalyseurs au Pt. Par exemple Mallat et *coll.* [207] ont reporté que l'ajout du Bi permet de diminuer la surface des sites actifs limitant ainsi des fortes interactions avec le substrat et ses produits de conversion. Cette interprétation a été reprise par C. Jung et *coll.* [219] qui ont observé que l'activité d'un catalyseur Pt supporté sur des nano-fibres de carbone et promu au Bi est inversement proportionnelle à la surface métallique du Pt lors de l'oxydation de l'acide formique.

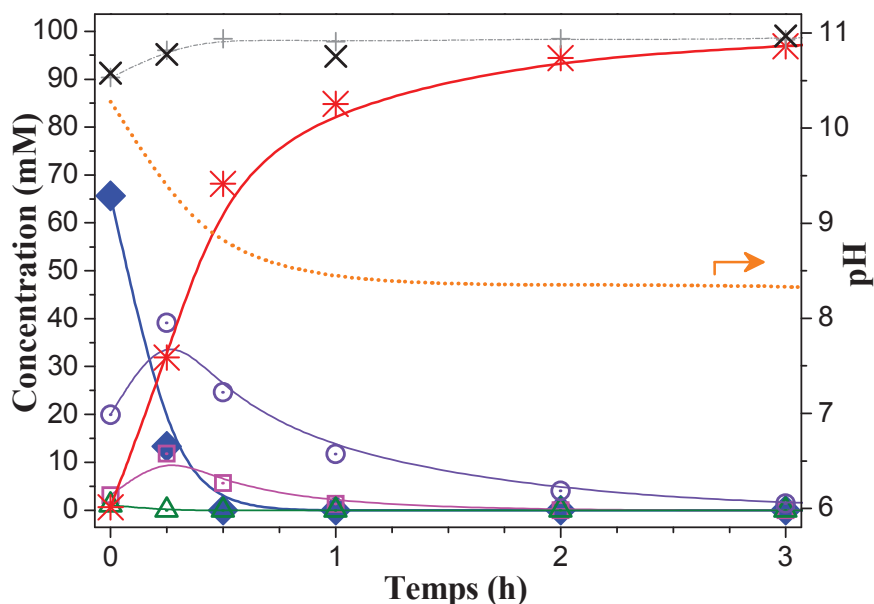
Une autre interprétation a été donnée par Mallat et *coll.* [207] qui stipulent que le Bi adsorbe l'oxygène pour former de nouveaux sites actifs sur la surface (Pt-Bi-OH) qui permettent de favoriser l'oxydation de l'alcool adsorbé sur le Pt. En outre, le Bi protège le Pt de la sur-oxydation, qui peut être due à l'atmosphère oxydante de la réaction et permet aussi de protéger le Pt de la corrosion (lixiviation) [208]. D'ailleurs, l'analyse des milieux réactionnels après test catalytique par ICP-OES a montré que ni le Pt ni Bi n'ont été détectés dans la limite de détection de l'appareil (<0,5%), comparé à 2 à 3% de lixiviation du Pt des catalyseurs monométalliques.

### **II.2.1.3) Influence du mode de dépôt du Bi**

La préparation *ex-situ* des catalyseurs bimétalliques Pt<sub>imp</sub>-Bi<sub>ex</sub>/C est effectuée en déposant le Bi sur le catalyseur monométallique Pt<sub>imp</sub>/C dans un ballon à 40 °C et sur une durée moyenne de 2 h. Ensuite le catalyseur est lavé plusieurs fois puis séché pendant une nuit. Ce mode de préparation nécessite donc une durée globale de 24 h ce qui peut être désavantageux lors du scale-up du procédé à l'échelle pilote. Pour cela, nous avons essayé de déposer *in-situ* le Bi avant le lancement du test catalytique en introduisant dans le réacteur batch une quantité de sel Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (soluble en milieu alcalin), qui permet d'avoir un ratio molaire Bi/Pt de 0,2, dans 150 mL d'une solution aqueuse alcalin (2 éq. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) contenant une masse de catalyseur monométallique Pt<sub>imp</sub>/C correspondant au rapport molaire

Pt/HMF de 0,01. Après fermeture du réacteur, la suspension est mise sous agitation et sous atmosphère inerte pendant 1 heure. 2 g du HMF sont ensuite ajoutés et le test catalytique est directement démarré en suivant le protocole standard d'oxydation.

La Figure 83 représente l'évolution de la concentration en HMF et ses intermédiaires d'oxydation ainsi que la variation du pH au cours du temps.



**Figure 83 :** Suivi cinétique de l'oxydation du HMF en présence d'un catalyseur bimétallique préparé *in-situ* Pt<sub>imp</sub>-Bi<sub>in</sub>/C.

100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,01, Bi/Pt=0,2.

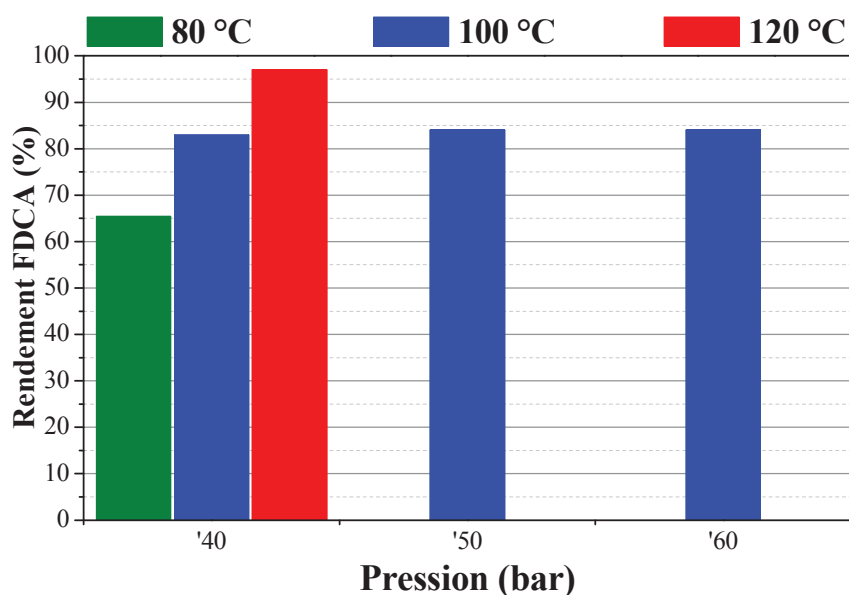
Les résultats obtenus montrent que quel que soit le mode de préparation du catalyseur bimétallique (*ex-situ* ou *in-situ*), le HMF est totalement oxydé après 30 min et un rendement quantitatif en FDCA est obtenu en moins de 3h. En outre, l'analyse du catalyseur récupéré du milieu réactionnel à la fin de la réaction a montré que la totalité du bismuth ajouté a été déposée sur le catalyseur monométallique Pt/C, et le ratio Bi/Pt obtenu est de 0,2.

En revanche, on constate que lors de la préparation *in-situ* du catalyseur bimétallique, une certaine proportion du HMF est oxydée pour donner du FFCA (~20 mM) avant le lancement de la réaction d'oxydation. En effet, le HMF joue le rôle d'agent réducteur (comme le glucose dans mode *ex-situ*) qui permet de réduire la surface du Pt pour qu'ensuite le Bi vienne se déposer par échange oxydatif sur cette surface.

#### II.2.1.4) Influence de la température et de la pression

Pour comprendre davantage l'effet de la promotion des catalyseurs au Pt par le Bi, nous avons effectué d'autres tests catalytiques à températures (80-120 °C) et pressions d'air (40-60 bar) différentes. L'oxydation a été effectuée en présence du catalyseur 5%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> et avec 2 éq. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La Figure 84 donne les rendements en FDCA après 1 h de réaction à différentes températures (80-120 °C) et pressions d'air (40-60 bar).





**Figure 84 :** Influence de la pression et de la température sur les performances catalytiques de 5%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub>.

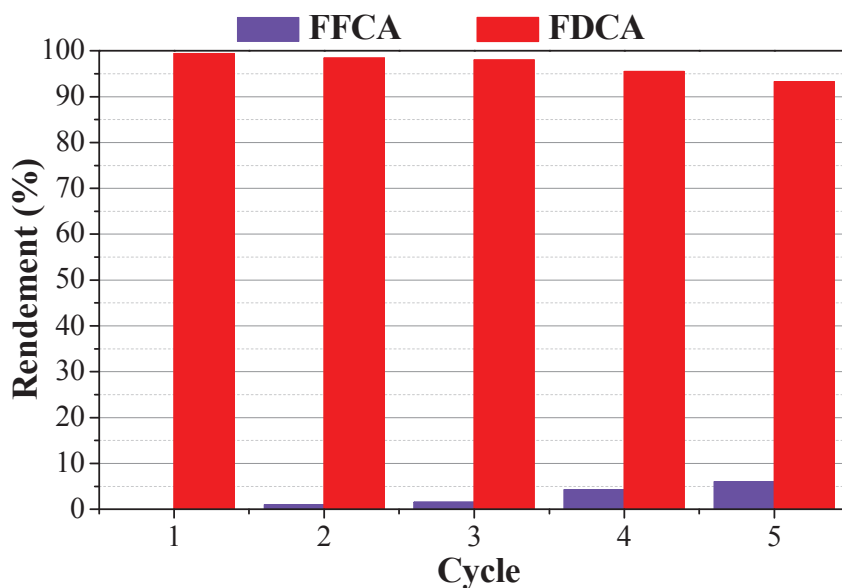
100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=4:1:0,01, Bi/Pt=0,2, 1 h.

Les rendements obtenus à 40 bar d'air montrent, comme attendu, que l'augmentation de la température permet d'améliorer significativement le rendement en FDCA après 1 h à condition de ne pas dépasser une température de 140°C, au-delà de laquelle des réactions de dégradation du FDCA peuvent avoir lieu. A 120 °C, le HMF est intégralement converti en moins de 30 min et le FDCA est obtenu avec une sélectivité de 97% après 1 h.

En revanche l'augmentation de la pression au-delà de 40 bar à 100 °C (température choisie) n'améliore par l'activité du système catalytique, vu qu'à 40 bar le dioxygène est suffisamment en excès (O<sub>2</sub>/HMF>3). Des profils de concentrations superposables ont été donc obtenus sous 40, 50 et 60 bar d'air.

#### II.2.1.5) Recyclabilité du catalyseur Pt<sub>imp</sub>-Bi<sub>ex</sub>/C

Nous avons également étudié la stabilité du catalyseur bimétallique 5,1%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub> en présence de 2 éq. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et dans les conditions standard d'oxydation (100°C, 40 bar, Pt/HMF=0,01). Après chaque cycle, le catalyseur est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché sous atmosphère inerte à 80°C et ensuite réutilisé sans aucune réactivation. La Figure 85 donne les rendements en FFCA et FDCA après 3h de réaction des 5 cycles d'utilisation.



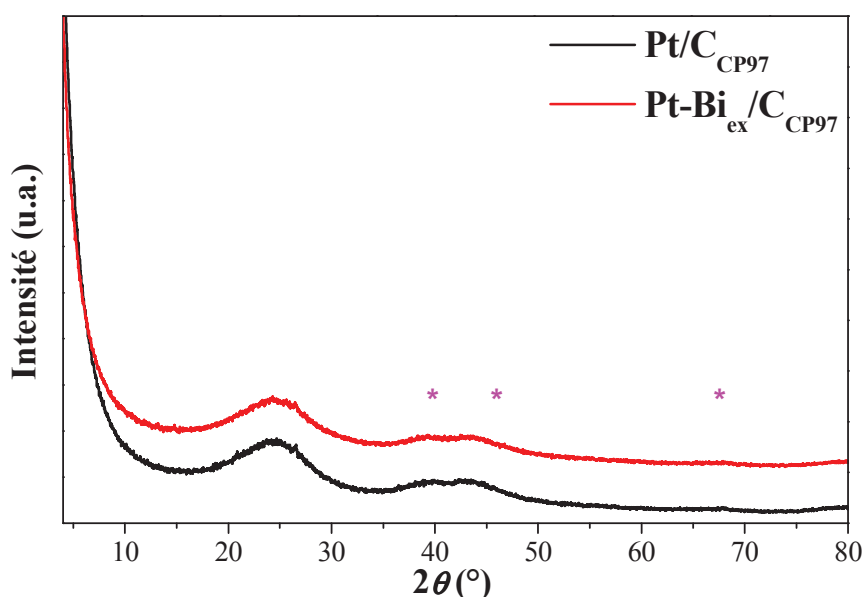
**Figure 85 :** Tests de recyclage du 5%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub>.

100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=4:1:0,01, Bi/Pt=0,2, 3h.

Après plusieurs réutilisations et contrairement au catalyseur monométallique, le catalyseur promu au bismuth (5%Pt<sub>imp</sub>-1%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>3SW</sub>) est recyclé 4 fois sans aucune réactivation et sans perte significative d'activité. Seule une baisse de 5% de sélectivité en FDCA est observée après le 4<sup>ème</sup> cycle de réutilisation. La promotion au bismuth permet de protéger le Pt de la sur-oxydation comme il a été reporté par de nombreux auteurs [207,208]. La promotion des catalyseurs au Pt permet aussi de limiter la lixiviation du Pt dans le mélange réactionnel. Des échantillons prélevés du milieu réactionnel à 100 °C au cours de la réaction (cycle 1, 2 et 5) ont été analysés par ICP-OES pour rechercher une possible lixiviation du Pt ou Bi au cours de la réaction. Les résultats obtenus ont montré que ni le Pt ni le Bi n'ont pas pu être détectés dans les limites des méthodes d'analyses (<0,5%), ce qui démontre la stabilité des catalyseurs développés.

#### **II.2.1.6) Influence de la concentration du HMF**

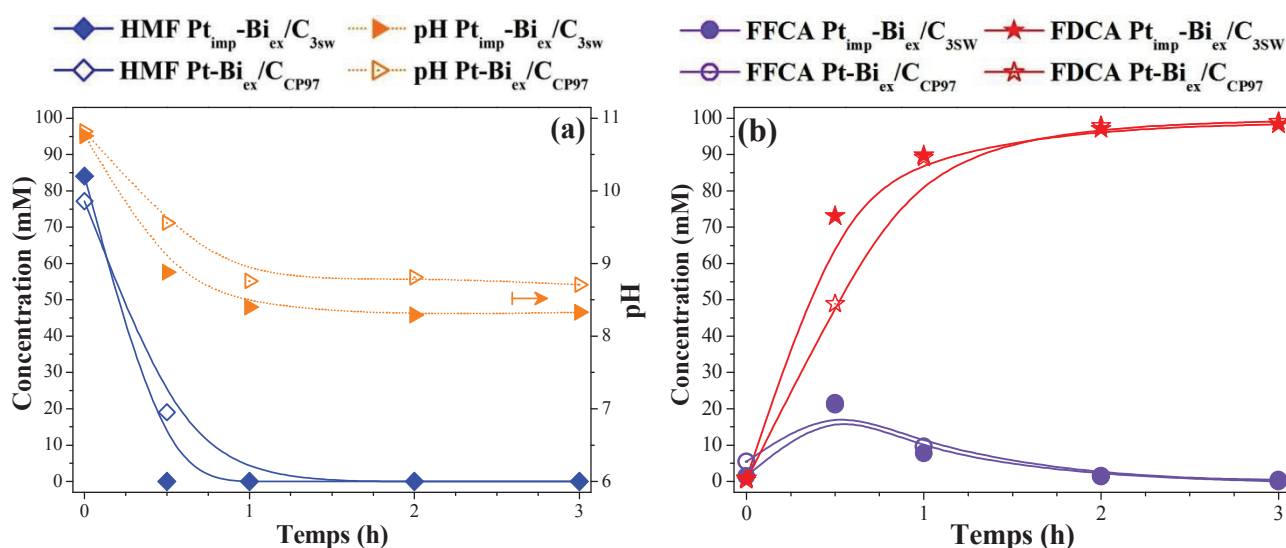
Afin de préparer la mise en place d'essais pilote de production de 1 kg de FDCA par les partenaires privés du projet FUI-PENTOVAL, nous avons réalisé des tests complémentaires avec un catalyseur commercial 3%Pt/C<sub>CP97</sub> (fourni par Engelhard et en stock au laboratoire) utilisé pour préparer un catalyseur promu au bismuth 3%Pt-0,6%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>CP97</sub> avec un ratio molaire Bi/Pt de 0,2 (ratio optimal). Le catalyseur monométallique commercial 3%Pt/C<sub>CP97</sub> présente une dispersion métallique de 30% et une surface BET de 985 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> selon les données fournisseurs. L'analyse DRX de ce catalyseur a montré que le Pt est bien dispersé. Aucune raie de diffraction du Pt n'a été détectée (Figure 86).



**Figure 86 :** Diffractogrammes des catalyseurs  $\text{Pt}/\text{C}_{\text{CP97}}$  et  $\text{Pt-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{CP97}}$ .

(\*) Angles de diffraction du Pt

Dans un premier temps ce catalyseur  $3\%\text{Pt}-0,6\%\text{Bi}/\text{C}_{\text{CP97}}$  préparé à partir d'un  $\text{Pt}/\text{C}_{\text{CP97}}$  commercial est testé dans les conditions standard d'oxydation ( $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{HMF}:\text{Pt}=2:1:0,01$ ). Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus en présence du catalyseur  $5\%\text{Pt}_{\text{imp}}-1\%\text{Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{3\text{SW}}$  préparé au laboratoire. La Figure 87 compare (a) l'évolution de la concentration en HMF et la variation du pH et (b) l'évolution des concentrations en FFCA et en FDCA au cours des réactions.



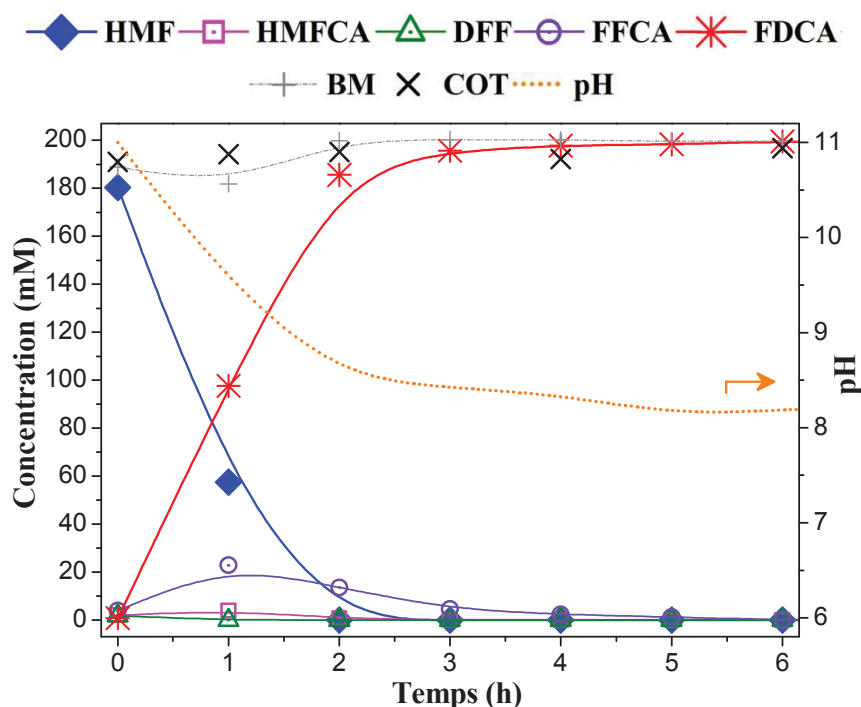
**Figure 87 :** Comparaison des performances catalytiques de  $5\%\text{Pt}_{\text{imp}}-1\%\text{Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{3\text{SW}}$  et de  $3\%\text{Pt}-0,6\%\text{Bi}/\text{C}_{\text{CP97}}$ .

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{HMF}:\text{Pt}=2:1:0,01$ ,  $\text{Bi}/\text{Pt}=0,2$ .

Les deux catalyseurs présentent des activités catalytiques très proches. En présence du catalyseur commercial, une conversion totale est obtenue en moins de 1 h au lieu de 30 min en présence du catalyseur préparé à l'IRCELYON ( $5\%\text{Pt}_{\text{imp}}-1\%\text{Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{3\text{SW}}$ ). On note

simplement que le manque au bilan molaire en début de réaction obtenu par analyse CLHP et par analyse du COT au début de la réaction tant que du HMF est présent est un peu plus important en présence du catalyseur commercial (23% vs 15%). On conclut que les deux catalyseurs ont des comportements très similaires, malgré qu'ils ne présentent pas la même dispersion métallique, et il sera possible d'utiliser un catalyseur Pt/C commercial classique pour effectuer les réactions. Après test catalytique, le catalyseur commercial (3%Pt-0,6%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>CP97</sub>) est récupéré lavé et séché à 80°C sous atmosphère inerte avant de l'utiliser une deuxième fois.

En vue d'une meilleure productivité, nous avons donc doublé la concentration de départ du HMF. La quantité de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est ajustée pour conserver le même ratio molaire Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMF, qui est de 2. En revanche, la masse de catalyseur est gardée la même (environ 1 g). Le rapport molaire Pt/HMF est alors de 0,005 au lieu de 0,01 utilisé précédemment. La pression a été maintenue à 40 bar, ce qui conduit à un rapport molaire O<sub>2</sub>/HMF de 1,7 au lieu de 3,4 dans les conditions standard (0,1 M HMF). La Figure 88 représente l'évolution des concentrations en HMF et ses produits d'oxydation ainsi que la variation du pH au cours du temps. Le catalyseur utilisé est celui utilisé précédemment dans les conditions standard.



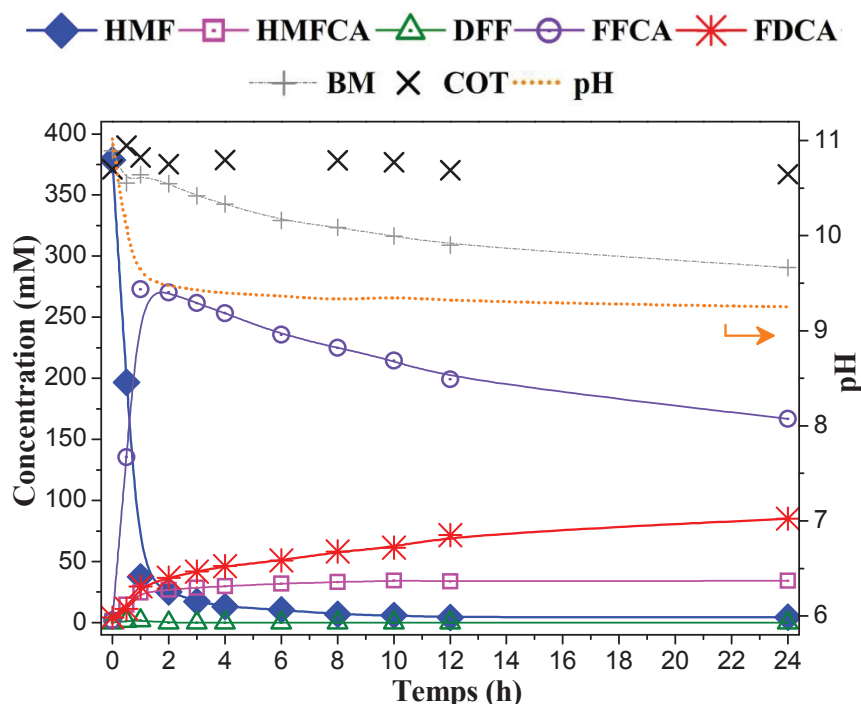
**Figure 88 :** Suivi cinétique de l'oxydation de 0,2 M de HMF en présence du catalyseur 3%Pt-0,6%Bi<sub>ex</sub>/C<sub>CP97</sub> recyclé.

*100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,005, Bi/Pt=0,2.*

Comme attendu, en divisant la masse de catalyseur par 2 (Pt/HMF=0,005 au lieu de 0,01), les temps de réaction vont être plus longs. Néanmoins, le HMF est totalement converti après 2 h de réaction au lieu de 1 h. Un rendement quantitatif en FDCA est obtenu après 4 heures de réaction. La quantité d'oxygène initialement introduite, toujours en excès par rapport au HMF (O<sub>2</sub>/HMF=1,8), ne semble ne pas affecter significativement l'activité du

catalyseur.

Le catalyseur récupéré après ce test est recyclé une deuxième fois, en partant cette fois-ci d'une concentration en HMF de 0,4 M. La Figure 89 donne le suivi cinétique de cette réaction, toujours sous 40 bar.



**Figure 89 :** Suivi cinétique de l'oxydation de 0,4 M de HMF en présence du catalyseur 3%Pt-0,6%Bi<sub>ex</sub>/CP97 recyclé.

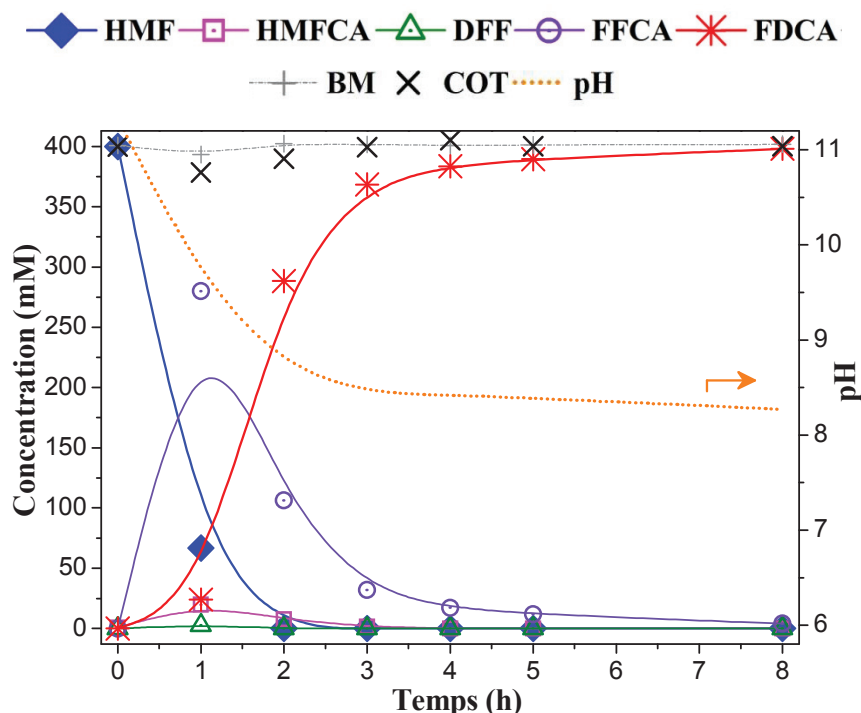
100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,0025, Bi/Pt=0,2.

La réaction démarre rapidement pour atteindre 91% de conversion en HMF avec un rendement maximal en FFCA de 68% (273 mM) au bout d'une heure. Puis les vitesses des réactions d'oxydation du HMF et des intermédiaires d'oxydation ralentissent fortement et les concentrations en intermédiaires sont encore importantes après 24 h ([HMFCa]=34 mM et [FFCA]=85 mM). A noter que la pression d'air introduite étant toujours de 40 bar, le rapport molaire O<sub>2</sub>/HMF est alors de 0,8 donc en sous-stœchiométrie. Le mécanisme de la réaction étant une déshydrogénation oxydante, la quantité d'oxygène n'est plus alors suffisante pour régénérer la surface métallique et la réaction est bloquée. Une baisse importante de pression par rapport à l'essai en milieu plus dilué est notée qui correspond à une consommation importante de l'oxygène en phase gazeuse. Ce fort ralentissement des vitesses favorise les réactions de dégradation d'où le défaut de bilan observé pour le bilan molaire mesuré par HPLC et qui s'élève à environ 25% après 24 h.

Pour assurer une quantité suffisante en dioxygène (O<sub>2</sub>/HMF>2) pour une solution 0,4 M soit 5%pds, il faudrait travailler à une pression de l'ordre de 100 bar d'air ou sous une pression de 20 bar d'oxygène pur, ou alors en réacteur semi-continu sous balayage d'air. Le réacteur utilisé n'est pas équipé pour ce type de configuration, et sa pression nominale ne

dépasse pas 80 bar. De plus l'utilisation du dioxygène pur n'a pas été envisagée pour des raisons de sécurité.

Néanmoins, pour vérifier que le blocage de la réaction était effectivement dû à une disponibilité insuffisante en oxygène, la réaction a été répétée. Une masse de catalyseur fraîche de 1 g a été utilisée pour effectuer l'oxydation d'une solution aqueuse 0,4 M HMF à 40 bar d'air avec les conditions suivantes  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:HMF:Pt}=2\text{:}1\text{:}0,0025$ . Après 1 h de réaction, puis après 2 h de réaction, le réacteur est refroidi, purgé et remis en pression avec 40 bar d'air. La **Figure 90** représente les résultats obtenus.



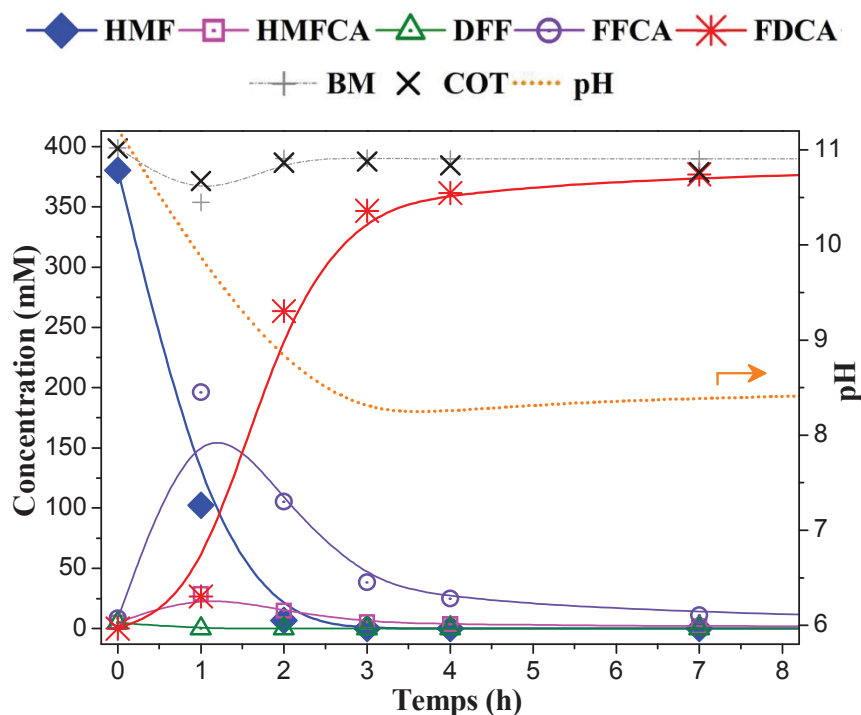
**Figure 90** : Suivi cinétique de l'oxydation de 0,4 M de HMF en présence du catalyseur 3%Pt-0,6%Bi<sub>ex</sub>/CP97, avec 2 cycles de purge-pressurisation à 1 h et 2 h.

100 °C, 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:HMF:Pt}=2\text{:}1\text{:}0,0025$ ,  $\text{Bi/Pt}=0,2$ .

Ces résultats confirment clairement que la perte d'activité observée précédemment est due au manque de dioxygène dans le milieu réactionnel. Le suivi cinétique de la réaction montre un rendement maximal en FFCA (70%) après une heure avec une conversion supérieure à 80%, ce qui correspond aux mêmes performances que celles obtenues auparavant (**Figure 89**). Le premier cycle de purge-pressurisation permet de relancer la réaction d'oxydation jusqu'à atteindre une conversion totale en HMF au bout de 2 h avec un rendement en FDCA qui dépasse 70%. Un deuxième cycle de purge-pressurisation est effectué à 2 h permettant ainsi de poursuivre la réaction d'oxydation du FFCA et d'atteindre un rendement en FDCA supérieur à 98% au bout de 8 h.

L'étude effectuée auparavant avec une concentration initiale en HMF de 0,1 M a montré que quel que soit le mode de préparation du catalyseur bimétallique (*ex-situ* ou *in-situ*) les performances catalytiques sont comparables (§ II.2.1.3). Afin de confirmer ce résultat, un

test catalytique est effectué à forte concentration en HMF en préparant *in-situ* le catalyseur bimétallique Pt-Bi<sub>in</sub>/C<sub>CP97</sub> par ajout de sel de bismuth (Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O) au mélange réactionnel suivant le protocole décrit précédemment en utilisant le ratio optimal Bi/Pt de 0,2, en effectuant deux procédures de purge-pressurisation. La Figure 91 montre les performances catalytiques obtenues.



**Figure 91 :** Suivi cinétique de l'oxydation de 0,4 M de HMF en présence du catalyseur commercial 3%Pt/C<sub>CP97</sub> avec ajout *in-situ* du bismuth et 2 cycles de purge-repressurisation.

100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,0025, Bi/Pt=0,2.

La comparaison entre les résultats obtenus avec un catalyseur bimétallique (Figure 90) avec ceux obtenus en préparant le catalyseur *in-situ* (Figure 91) montre que les deux catalyseurs conduisent à des résultats totalement comparables. Le HMF est totalement converti après 2 h et le FFCA formé est totalement converti après 8 h de réaction en effectuant de cycle de purge-pressurisation à 1 et 2 h.

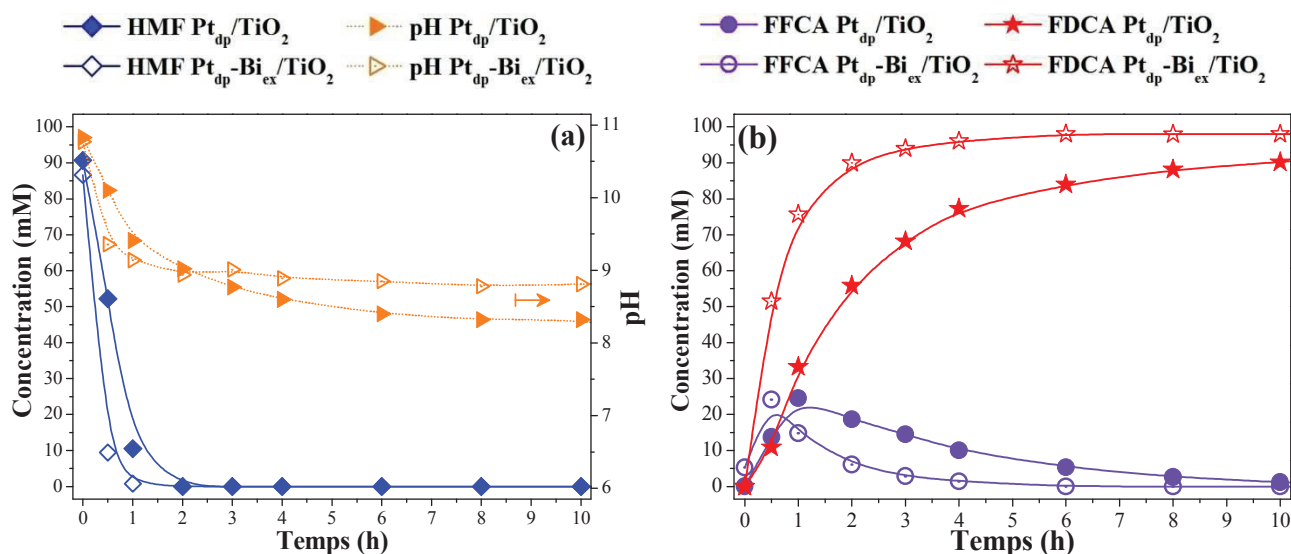
Les résultats obtenus montrent clairement qu'il devrait être possible de travailler avec des concentrations élevées en HMF (allant jusqu'à 5%pds avec un rapport molaire HMF/Pt d'environ 400 et un ratio Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMF initial de 2) à condition de travailler avec une pression d'air (ou de dioxygène) qui permet d'avoir un excès de dioxygène de préférence supérieur à 2.

### II. 2. 2) Catalyseur Pt-Bi supporté sur TiO<sub>2</sub>

L'influence de la promotion du catalyseur Pt<sub>d</sub>p/TiO<sub>2</sub> a été également étudiée en déposant le Bi *ex-situ* avec différents ratios molaire Bi/Pt. La Figure 92 compare (a) l'évolution de la concentration du HMF et la variation du pH et (b) l'évolution des



concentrations du FFCA et FDCA au cours du temps en présence de 3,6%Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> et 3,6%Pt<sub>dp</sub>-0,8%Bi/TiO<sub>2</sub> dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,01).

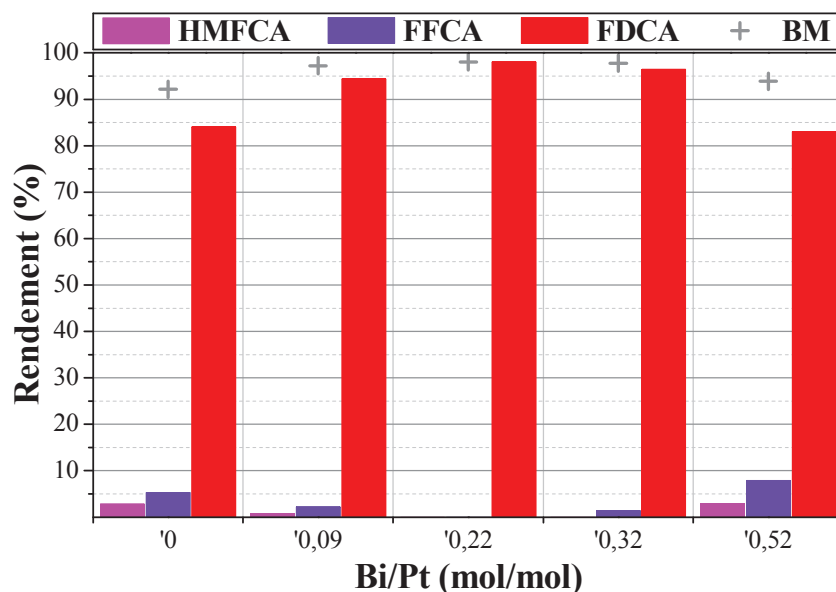


**Figure 92 :** Influence de la promotion du Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> sur l'évolution des concentrations du HMF, FFCA et FDCA au cours du temps.

*100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,01, Bi/Pt=0,22.*

En présence du catalyseur monométallique, le HMF est totalement converti en moins de 2 h et le FDCA est obtenu avec un bon rendement (>90 %) après 10 h de réaction. L'ajout du bismuth permet de réduire le temps de conversion du HMF à 1 h et d'atteindre un rendement maximal de 98% après 4 h en présence du catalyseur Pt<sub>dp</sub>-Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub> avec un ratio molaire Bi/Pt d'environ 0,22, ratio optimal obtenu en présence des catalyseurs au Pt supportés sur charbons. On constate aussi que l'ajout du Bi a un effet positif sur la conservation du bilan molaire. Nous avons en effet observé lors des tests catalytiques en présence de Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> qu'un défaut de bilan matière de 8 à 10% est systématiquement atteint en fin de la réaction. Ce défaut est réduit à 2% en promouvant le Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> par le Bi (Bi/Pt=0,09-0,32) comme montré dans la Figure 93. En effet, les milieux réactionnels récupérés en fin de réactions présentent une coloration jaunâtre comparée aux solutions incolores obtenues après tests catalytiques en présence des catalyseurs Pt<sub>imp</sub>-Bi<sub>ex</sub>/C. Cette coloration est due à la présence de composés chromophores qui proviennent probablement de la dégradation du HMF ou de ses intermédiaires. Leur présence en faibles quantités les rend indétectables et difficilement analysables avec les techniques d'analyses utilisées.



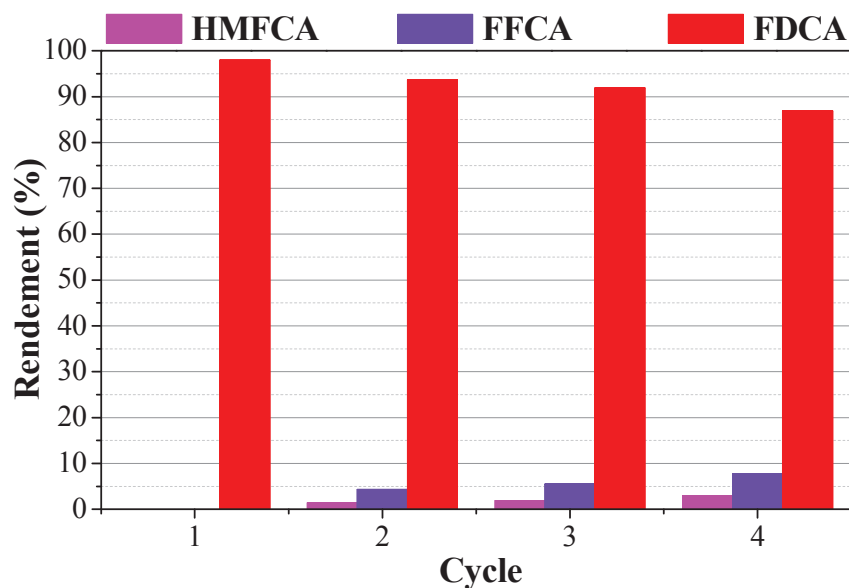


**Figure 93 :** Influence du ratio molaire Bi/Pt sur les performances catalytique du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$ .

*100 °C, 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :HMF:Pt=2:1:0,01, 6 h.*

Comme pour les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$ , un recouvrement excessif de la surface du Pt par le Bi (Bi/Pt=0,52) ralentit les vitesses de la réaction qui sont comparables à celles observées en présence du catalyseur non-promu (Figure 93). En l'occurrence, l'effet de synergie apporté par le Bi sur le catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  reste moins important que celui observé sur les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$ . Cette différence peut être due à la nature du support qui génère des interactions différentes entre le support, Pt et le HMF ou/et ses intermédiaires d'oxydation.

Néanmoins, nous avons étudié la recyclabilité du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{TiO}_2$  (Bi/Pt=0,22) en présence de 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et dans les conditions standard d'oxydation (100°C, 40 bar, Pt/HMF=0,01). Après chaque cycle, le catalyseur est récupéré par filtration, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché sous atmosphère inerte à 80°C et ensuite réutilisé sans réactivation. La Figure 94 donne les rendements en FFCA et FDCA après 6 h de réaction des 4 cycles d'utilisations.



**Figure 94 :** Recyclage du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{dp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{TiO}_2$ .

100 °C, 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:HMF:Pt}=2\text{:}1\text{:}0,01$ ,  $\text{Bi/Pt}=0,22$ , 6 h.

Le catalyseur promu au bismuth ( $\text{Pt}_{\text{dp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{TiO}_2$ ) est recyclé 4 fois sans aucune réactivation et sans perte significative d'activité comparé au catalyseur monométallique  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  qui nécessite une réactivation sous flux d'hydrogène avant chaque réutilisation. La Figure 94 montre qu'une baisse d'environ 10% de sélectivité en FDCA est observée après le 4<sup>ème</sup> cycle de réutilisation due à un léger ralentissement de la vitesse d'oxydation du FFCA en FDCA après chaque recyclage.

## Conclusion

Les catalyseurs monométalliques  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}$  et  $\text{Pt}_{\text{dp}}/\text{TiO}_2$  ont été promus par le Bi par réaction d'oxydo-réduction de la surface en essayant deux modes de préparation. Le mode *ex-situ* en utilisant le  $\text{BiONO}_3$  comme sel précurseur et le glucose comme agent réducteur, ou *in-situ* dans le réacteur batch juste avant le test catalytique en utilisant le sel de bismuth  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  soluble en milieu alcalin. L'agent réducteur pour ce mode de dépôt est alors le HMF.

Différents ratios molaires Bi/Pt ont été testés. Une gamme optimale autour de 0,2 a permis de convertir le HMF en moins de 30 min avec un rendement quantitatif en FDCA après 2 h de réaction en présence de  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}/\text{C}$  et après 4 h en présence du  $\text{Pt}_{\text{dp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{TiO}_2$  dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:HMF:Pt}=2\text{:}1\text{:}0,01$ ). En plus de l'amélioration de l'activité des catalyseurs au Pt, l'ajout du Bi permet de préserver leur activité au cours des réutilisations, sans nécessité de réduire le catalyseur entre les essais.

## Références

---

- <sup>212</sup> A. Abbadi, H. van Bakkum, *Appl. Catal. A : Gen.* 124 (1995) 409-417.
- <sup>213</sup> P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Letters* 46 (1997) 195-199.
- <sup>214</sup> M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, Guy. Flèche, *J. Catal.* 152 (1995) 116-121.
- <sup>215</sup> A. Deffernez, S. Hermans, M. Devillers, *Appl. Catal. A : Gen.* 282 (2005) 303-313.
- <sup>216</sup> S. Hermans, M. Devillers, *Appl. Catal. A : Gen.* 235 (2002) 253-264.
- <sup>217</sup> P. Fordham, M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Letters* 46 (1997) 195-199.
- <sup>218</sup> F. Alardin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Appl. Catal. A : Gen.* 215 (2001) 125-136
- <sup>219</sup> C. Jung, T. Zhang, B.-J. Kim, J. Kim, C. K. Rhee, T.-H. Lim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31 (2010) 1543-1550.

### III Partie 3 : Etude de la stabilité des catalyseurs Pt- et Pt-Bi/C en réacteur à flux continu

#### Introduction

Nous avons évalué les performances catalytiques des catalyseurs au Pt supportés sur charbon en réacteur triphasique à flux continu sur de longues périodes (de 10 à 28 jours) dans l'optique de vérifier les plus grandes activité et stabilité d'un catalyseur bimétallique Pt-Bi/C par rapport à un catalyseur monométallique Pt/C.

#### III. 1 Descriptions des catalyseurs préparés

Pour les tests en réacteur continu, les catalyseurs Pt et Pt-Bi sont préparés sur charbon en grains BGPmx de CECA. Ce dernier présente une surface BET de  $560 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , un volume poreux de  $0,43 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  (dont environ 50% de volume microporeux) et une granulométrie comprise entre 0,4 et 1,2 mm, compatible avec le diamètre interne du réacteur (diamètre interne du réacteur/diamètre de particule  $>10$ ).

Le catalyseur monométallique  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  est préparé par imprégnation et réduction en phase liquide. Le dépôt de bismuth est effectué *ex-situ* suivant la procédure décrite pour les catalyseurs supportés sur charbons en poudre. Un catalyseur bimétallique  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  a été préparé avec un ratio molaire Bi/Pt de 0,35 mol/mol. Cette valeur est légèrement supérieure à la valeur optimale déterminée pour les catalyseurs en poudre en réacteur discontinu. Le **Tableau 60** résume les caractéristiques des catalyseurs préparés.

**Tableau 60** : Caractéristiques des catalyseurs Pt et Pt-Bi supportés sur charbon BGPmx.

| Catalyseur                                                                     | Bi/Pt <sup>a</sup><br>(mol/mol) | Taille de<br>cristallites <sup>b</sup><br>(nm) | Surface BET<br>( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) | Dispersion <sup>c</sup><br>(%) |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|
| 4% $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$                            | -                               | 2-3                                            | $544 \pm 17$                                   | 41                             |
| 4% $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-1,3\%Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$ | 0,35                            | 3                                              | $515 \pm 21$                                   | -                              |

<sup>a</sup> ICP-OES, <sup>b</sup> calculé à partir des DRX, <sup>c</sup> chimisorption de CO

Les diffractogrammes RX des catalyseurs préparés montrent que le Pt est bien dispersé à la surface du charbon (Figure 95). Des calculs avec la méthode de Rietveld ont cependant été effectués afin de donner un ordre de grandeur des cristallites. Une taille apparente de cristallites d'environ 3 nm a été obtenue. Ce résultat a été confirmé par la mesure de dispersion métallique (par chimisorption de CO) qui est de l'ordre de 41% pour le catalyseur monométallique 4% $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$ .

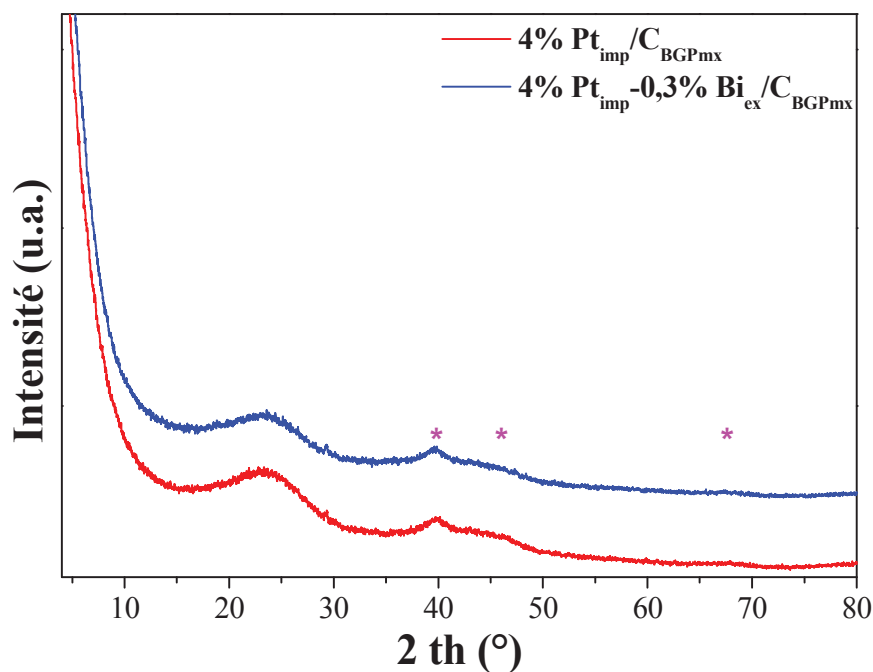


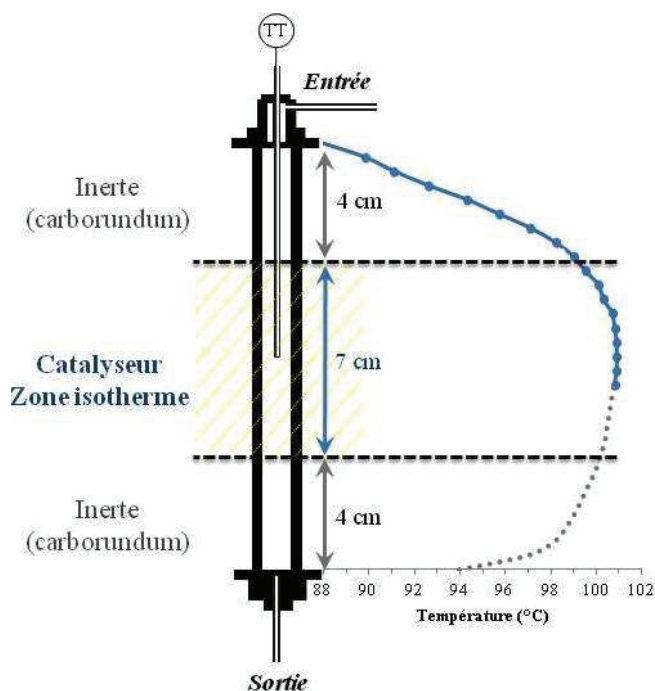
Figure 95 : Diffractogrammes des catalyseurs Pt et Pt-Bi supportés sur charbon en grains.

\* Angles de diffraction du Pt

## III. 2 Performances catalytiques

### III. 2. 1) Conditions opératoires

Un réacteur continu, fonctionnant sous pression en régime ruisselant a été utilisé (§III. 2). L'air et la charge traversent, en écoulement ruisselant, le lit catalytique immobilisé entre deux couches d'inerte comme représenté dans le Schéma 51.



**Schéma 51 : Remplissage du réacteur et profil de température.**

Afin de déterminer la zone à température isotherme, nous avons effectué un profil de température le long du réacteur, à l'aide du thermocouple situé dans le doigt de gant dans le tube du réacteur en travaillant avec un débit liquide de  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  (Schéma 51). Le profil de température obtenu a permis de définir une zone isotherme minimale ( $100 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de remplissage du réacteur. Le lit catalytique ne devra pas dépasser 7 cm au milieu du réacteur.

Les conditions opératoires ont été choisies en se basant sur les tests catalytiques en réacteur batch. Le Tableau 61 donne les conditions réactionnelles utilisées.

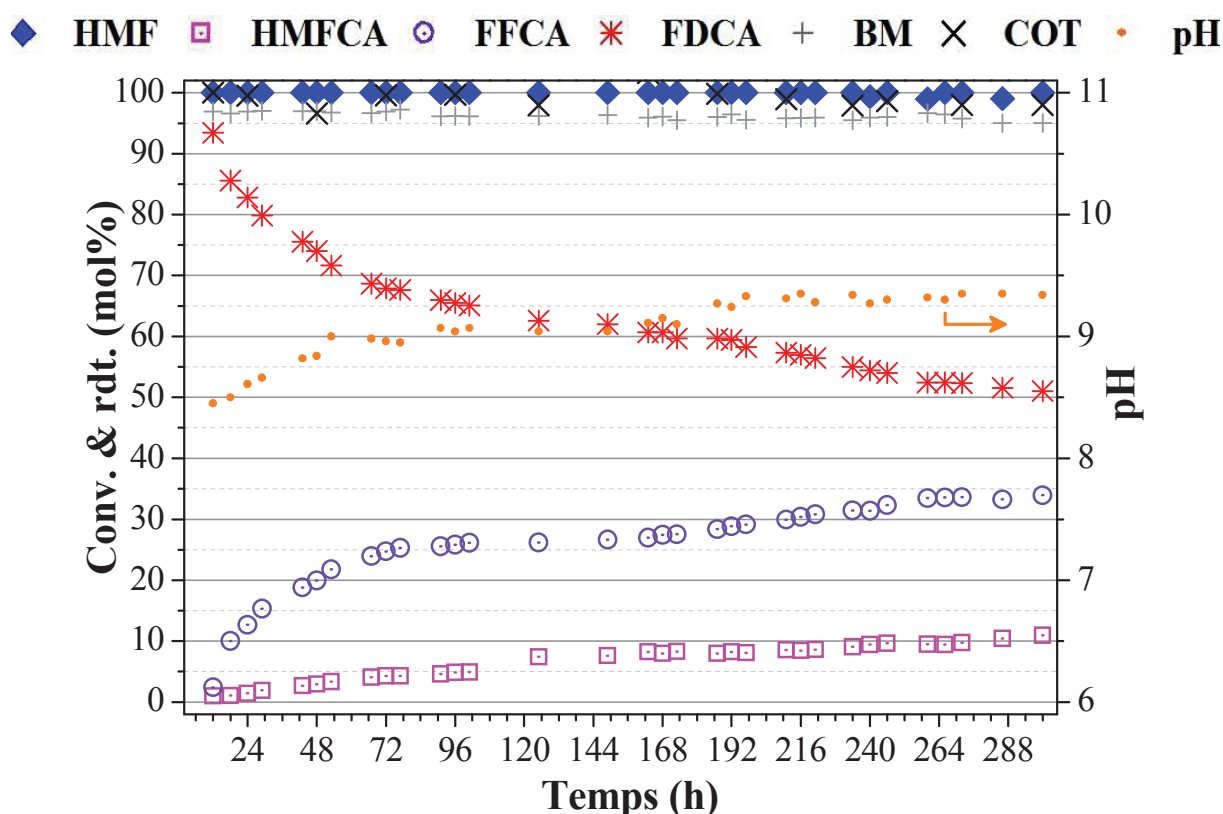
**Tableau 61 : Conditions réactionnelles utilisées lors des tests sous flux continu.**

|                                         |         |                            |
|-----------------------------------------|---------|----------------------------|
| <b>Masse du catalyseur</b>              | ~1,6    | <i>g</i>                   |
| <b>Concentration en HMF</b>             | 5-20    | <i>g L<sup>-1</sup></i>    |
| <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMF</b> | 1-2     | <i>mol/mol</i>             |
| <b>Température</b>                      | 100-120 | <i>°C</i>                  |
| <b>Pression totale d'air</b>            | 20      | <i>bar</i>                 |
| <b>Débit volumique d'air</b>            | 15-30   | <i>mL min<sup>-1</sup></i> |
| <b>Débit volumique du Liquide</b>       | 0,25    | <i>mL min<sup>-1</sup></i> |

Afin de mettre en route le dispositif expérimental, on effectue les tests d'étanchéité et de régulation sous eau, puis on fait passer la solution du HMF. Une fois que le montage est étanche et que les débits de liquide et gaz sont stabilisés, on démarre le chauffage. Le premier prélèvement est généralement effectué après 12 h sous flux.

**III. 2. 2) En présence du catalyseur monométallique  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$**

Nous avons dans un premier temps évalué les performances catalytiques du catalyseur monométallique  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  à  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et sous 20 bar d'air en travaillant avec une concentration de départ du HMF de  $10 \text{ g L}^{-1}$  (80 mM) et en présence de 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Un débit liquide de  $0,25 \text{ mL min}^{-1}$  a été utilisé pour l'ensemble des tests effectués. Il correspond à une vitesse spatiale horaire du liquide (LHSV) de  $2,4 \text{ h}^{-1}$ , et un temps de contact molaire de  $0,273 \text{ mol}_{\text{Pt}} \text{ h mol}_{\text{HMF}}^{-1}$  pour  $10 \text{ g L}^{-1}$  du HMF. Le débit de gaz a été choisi de façon à avoir un large excès de dioxygène ( $\text{O}_2/\text{HMF} > 4$ ). Ce débit est de l'ordre de  $15 \text{ mL min}^{-1}$  et il correspond à une vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV) de  $145 \text{ h}^{-1}$ . La Figure 96 représente l'évolution de la conversion du HMF et les rendements des produits d'oxydation ainsi que la variation du pH au cours du temps.



**Figure 96 :** Evolution des performances catalytiques au cours du temps obtenues en présence de  $Pt_{imp}/C_{BGPmx}$ .

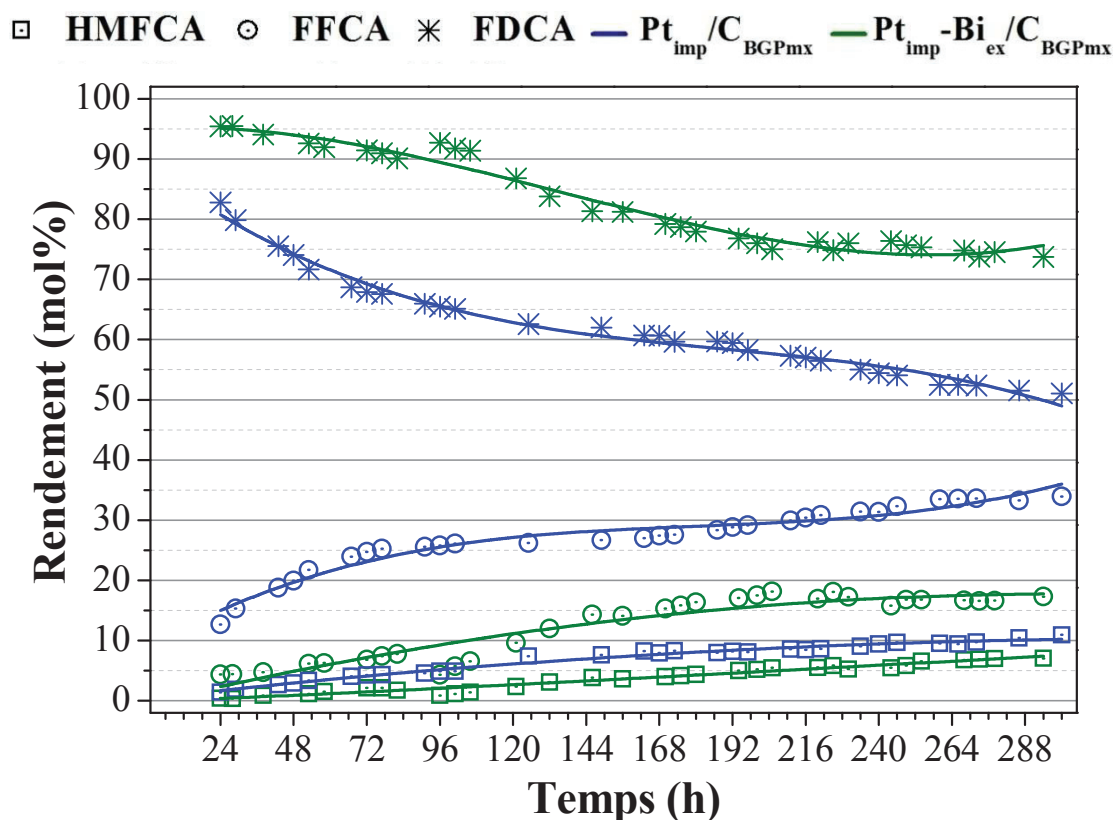
$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ bar d'air}$ ,  $10\text{ g L}^{-1}\text{ HMF}$ ,  $Na_2CO_3/HMF=2$ ,  $L=0,25\text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=15\text{ mL min}^{-1}$ .

La conversion du HMF est totale sur toute la durée de la réaction, soit 13 jours. Seuls les intermédiaires HMFCa et FFCA ont été détectés. Un rendement en FDCA supérieur à 93% est obtenu en début de test et il tend à diminuer jusqu'à 50% après 13 jours sous flux. Une importante désactivation du catalyseur est observée pendant les 4 premiers jours, causant ainsi une perte de sélectivité du FDCA qui s'élève à 30%. Cette désactivation est probablement due à une sur-oxydation de la surface métallique comme il a été observé lors des tests en réacteur batch. Des mesures de lixiviations ont montré que le Pt est présent dans le brut réactionnel avec une concentration d'environ 1,5 ppm. Cette concentration correspond à une lixiviation globale du Pt de 10% (sur la totalité de la durée du test). Ce résultat a été confirmé par l'analyse du catalyseur récupéré après test catalytique dont la charge métallique a diminué de 4 à 3,6% pds.

### III. 2. 3) En présence du catalyseur bimétallique $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$

#### III.2.3.1) Influence de l'ajout de Bi

L'oxydation du HMF en présence de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le  $Pt_{imp}/C_{BGPmx}$  (Tableau 61), et les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus en présence de  $Pt_{imp}/C_{BGPmx}$  (Figure 97).

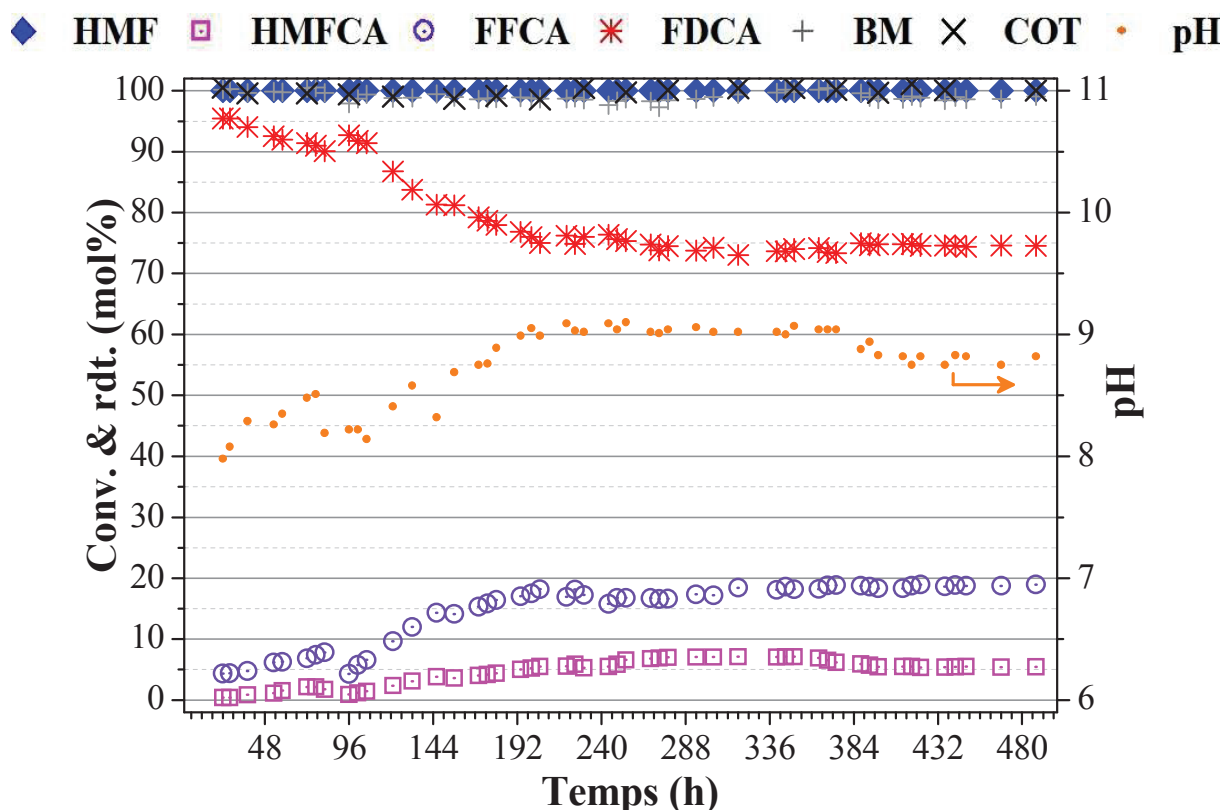


**Figure 97 :** Influence de la promotion de  $Pt_{imp}/C_{BGPmx}$  par le Bi sur l'oxydation du HMF.

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ bar d'air}$ ,  $10\text{ g L}^{-1}\text{ HMF}$ ,  $Na_2CO_3/HMF=2$ ,  $L=0,25\text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=15\text{ mL min}^{-1}$ .

Une nette amélioration des performances catalytiques est observée en ajoutant le Bi au  $Pt_{imp}/C_{BGPmx}$ . Le rendement en FDCA, initialement de 95%, diminue progressivement jusqu'à 74% après 300 h, au-delà de laquelle le rendement du FDCA semble être stable comme montré dans la Figure 98. Ces résultats montrent qu'il existe une phase transitoire où la perte de rendement est de 2,5% par jour (sur 8 jours) suivie d'une période où le rendement en FDCA reste constant sur une durée de 13 jours.



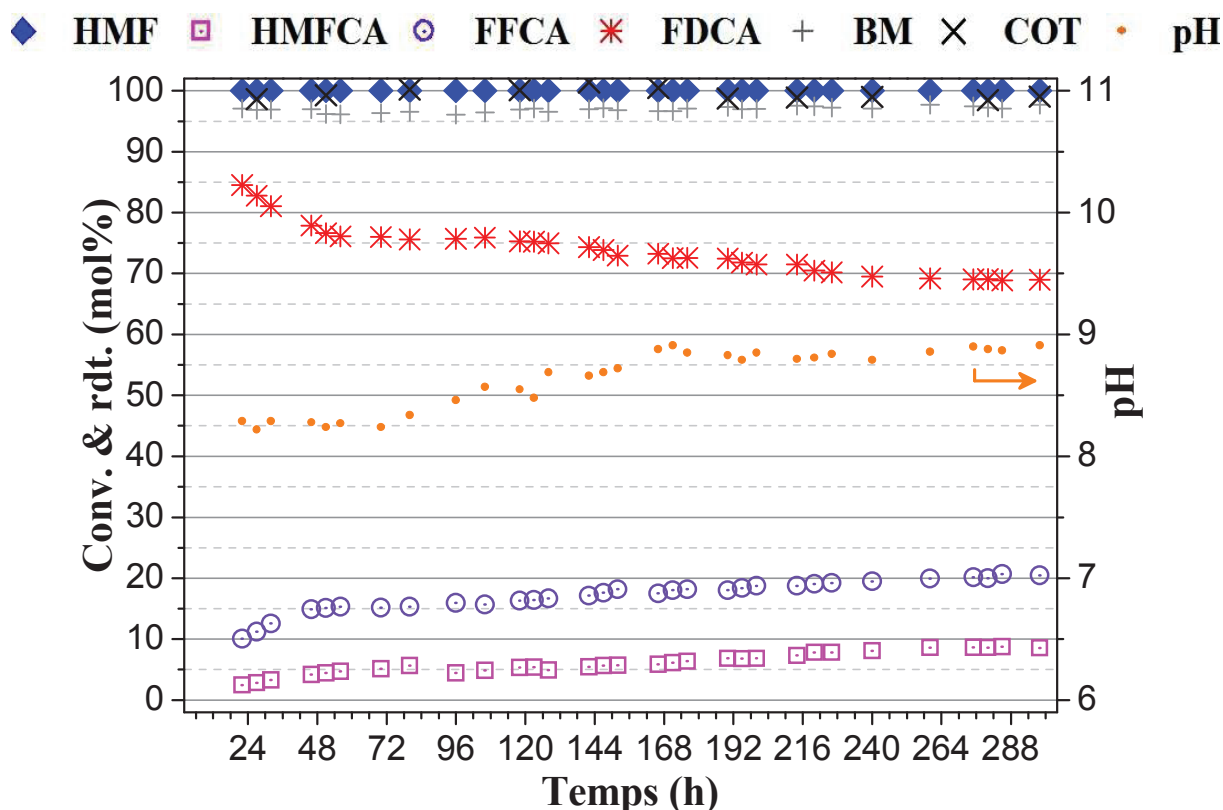


**Figure 98 :** Evolution des performances catalytiques au cours du temps obtenues en présence du  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$ .

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ bar d'air}$ ,  $10\text{ g L}^{-1}\text{ HMF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}=2$ ,  $L=0,25\text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=15\text{ mL min}^{-1}$ .

Le bilan molaire calculé par CLHP est en parfait accord avec le bilan molaire calculé par mesures COT contrairement à ce qui a été observé en présence du catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  non-promu. La baisse d'activité au cours des premiers jours n'est pas due au pH du milieu vu qu'il reste au-dessus de 8 sur toute la durée de la réaction. En l'occurrence, au cours de la réaction, certains prélèvements ont été analysés par ICP-OES pour vérifier qu'il n'y a pas de lixiviation du Bi ou du Pt ( $<0,5\text{ ppm}$ ) comme il a été montré lors des tests en réacteur batch. L'analyse du brut réactionnel récupéré en fin de test (après 500 h) donne des concentrations en Bi de  $0,35\text{ ppm}$  et en Pt d'environ  $0,54\text{ ppm}$  ( $0,8\%$  du Pt déposé sur le charbon).

Un essai de régénération du catalyseur utilisé a été effectué *in-situ* avec une solution aqueuse à  $1\text{ M}$  de glucose durant  $48\text{ h}$  à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous flux d'azote. Ensuite nous avons lancé à nouveau un test catalytique en utilisant les mêmes conditions qu'auparavant et les résultats sont présentés dans la Figure 99.



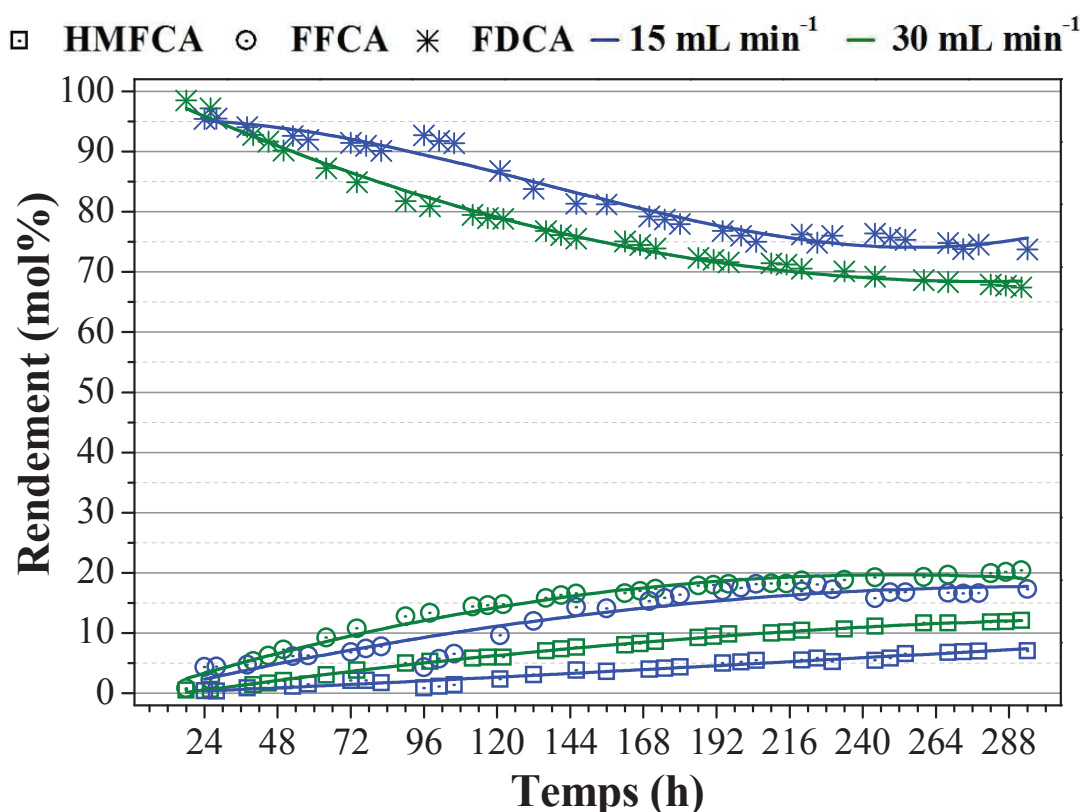
**Figure 99 :** Essai de régénération *in-situ* par le glucose de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  après 500 h sous flux.

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 20 bar d'air,  $10\text{ g L}^{-1}$  HMF,  $Na_2CO_3/HMF=2$ ,  $L=0,25\text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=15\text{ mL min}^{-1}$ .

La régénération *in-situ* de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  ne permet pas de restaurer complètement son activité catalytique. La conversion du HMF est totale sur toute la durée de la réaction. Un rendement d'environ 85% est observé en début de réaction comparé à plus de 95% obtenu avec le catalyseur frais. Après plusieurs heures sous flux (200 h), le rendement en FDCA se stabilise autour de 70% au lieu de 75% initialement observé.

### III.2.3.2) Influence du débit d'air

La perte de sélectivité en FDCA observée lors de l'oxydation du HMF en présence de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  peut être due à une forte interaction entre la surface du catalyseur et les produits d'oxydation comme il a été reporté par Lilga et *coll.* [156]. Ils ont proposé comme solution d'augmenter le débit d'air afin de favoriser davantage l'oxydation du FFCA en FDCA en limitant les interactions support-cycle furanique. Pour cela, nous avons augmenté le débit de gaz de  $15\text{ mL min}^{-1}$  (GHSV=145  $\text{h}^{-1}$ ) à  $30\text{ mL min}^{-1}$  (GHSV=290  $\text{h}^{-1}$ ) pour arriver à un ratio molaire  $O_2/HMF$  d'environ 13 tout en maintenant le même débit liquide ( $0,25\text{ mL min}^{-1}$ , LHSV=2,4  $\text{h}^{-1}$ ). La Figure 100 compare les rendements en HMFCFA, FFCA et FDCA obtenus sous 15 et 30  $\text{mL min}^{-1}$  d'air en présence de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$ .



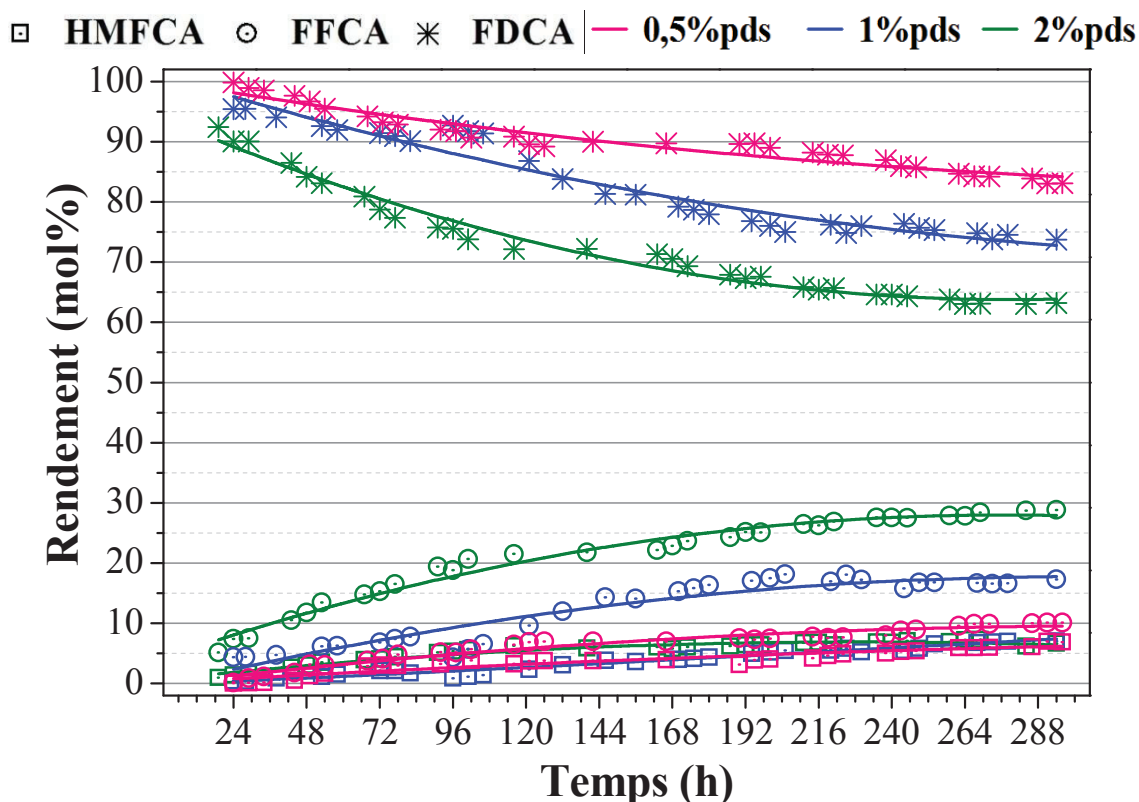
**Figure 100 :** Influence du débit d'air sur les performances catalytiques de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$ .  
 100 °C, 20 bar d'air, 10 g L<sup>-1</sup> HMF,  $Na_2CO_3/HMF=2$ ,  $L=0,25$  mL min<sup>-1</sup>.

La Figure 100 montre que l'augmentation du débit d'air n'améliore pas la stabilité de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  au cours de temps. Une légère baisse de la conversion du FFCA et donc des sélectivités en FDCA est même observée sous 30 ml min<sup>-1</sup> par rapport à 15 ml min<sup>-1</sup>. Les rendements en FFCA sont relativement comparables contrairement à ceux de HMFCa dont l'écart correspond à celui du FDCA (~5%) sous les deux débits d'air.

Ces résultats montrent qu'un large excès de O<sub>2</sub> dans le système peut accélérer la vitesse de désactivation du catalyseur par une sur-oxydation de la surface métallique bien que le catalyseur soit promu par le Bi avec un ratio molaire de 0,35.

### III.2.3.3) Influence de la concentration en HMF

Nous avons également étudié l'influence de la concentration en HMF sur les performances catalytiques de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$ . La variation de la concentration en HMF (5, 10 et 20 g L<sup>-1</sup>) permet aussi de modifier le temps de contact (0,547, 0,227 et 0,136 mol<sub>Pt</sub> h mol<sub>HMF</sub><sup>-1</sup>, respectivement) tout en maintenant le même débit liquide. La Figure 101 compare les performances catalytiques de  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  à différentes concentrations en HMF sous un débit d'air de 15 mL min<sup>-1</sup>.



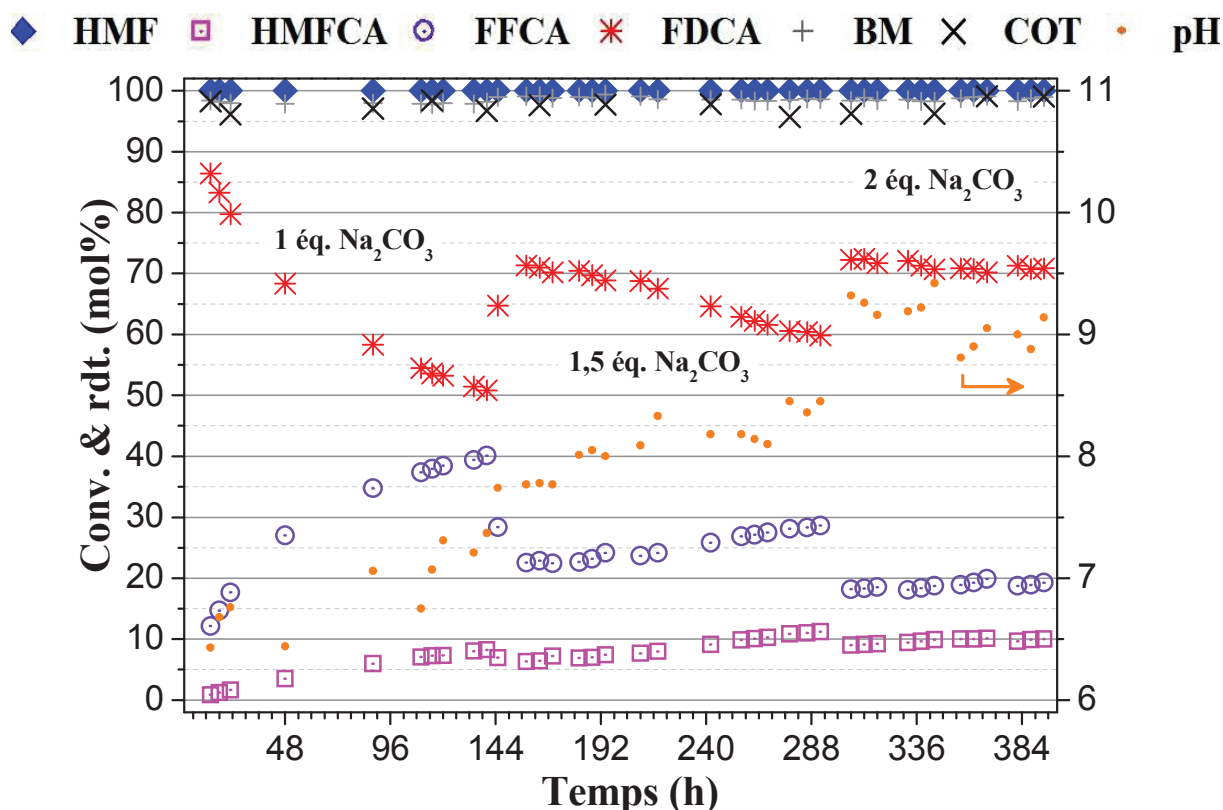
**Figure 101 :** Influence de la concentration en HMF sur les performances catalytiques de  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$ .

$100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 20 bar d'air,  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}=2$ ,  $L=0,25\text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=15\text{ mL min}^{-1}$ .

La conversion du HMF est totale sur toute la durée de la réaction pour les trois concentrations. Seuls les intermédiaires HMFCFA et FFCA ont été détectés. Les rendements en FDCA en début de réaction (après 24 h) sont relativement proches ( $\pm 5\%$ ). Même avec une concentration en HMF de 0,5%pds ( $0,547\text{ mol}_{\text{Pt}}\text{ h mol}_{\text{HMF}}^{-1}$ ), le rendement en FDCA est presque quantitatif après 24 h, et tend à diminuer plus au moins rapidement par rapport à 1% ( $0,227\text{ mol}_{\text{Pt}}\text{ h mol}_{\text{HMF}}^{-1}$ ) et à 2 %pds ( $0,136\text{ mol}_{\text{Pt}}\text{ h mol}_{\text{HMF}}^{-1}$ ). Les rendements en HMFCFA sont relativement proches pour les trois concentrations. En revanche, le rendement en FFCA suit la perte de rendement en FDCA ce qui suggère que l'étape limitante est l'oxydation de la fonction aldéhyde du FFCA en acide. Le ralentissement des vitesses d'oxydation du FFCA est probablement dû, comme il a été précisé auparavant, à une forte interaction entre cet intermédiaire et la surface du catalyseur. En l'occurrence, la diminution de temps de contact n'a pas permis de conserver une activité catalytique optimale au cours du temps comme attendu. Ceci peut être expliqué par le large excès de  $\text{O}_2$  dans le système ( $\text{O}_2/\text{HMF}=13$ ), qui peut accélérer la sur-oxydation des espèces actives.

#### III.2.3.4) Influence de la quantité de base ajoutée

L'influence de la quantité de base ajoutée a été également étudiée en faisant varier le ratio molaire  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}$ . La Figure 102 donne les performances catalytiques obtenues en présence de 1, 1,5 et 2 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et sous  $30\text{ mL min}^{-1}$  d'air.



**Figure 102 :** Influence de la quantité de base ajoutée ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sur l'oxydation du HMF en présence du  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{CBGPmx}$ .

100 °C, 20 bar d'air, 10 g  $\text{L}^{-1}$  HMF,  $L=0,25 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $G=30 \text{ mL min}^{-1}$ .

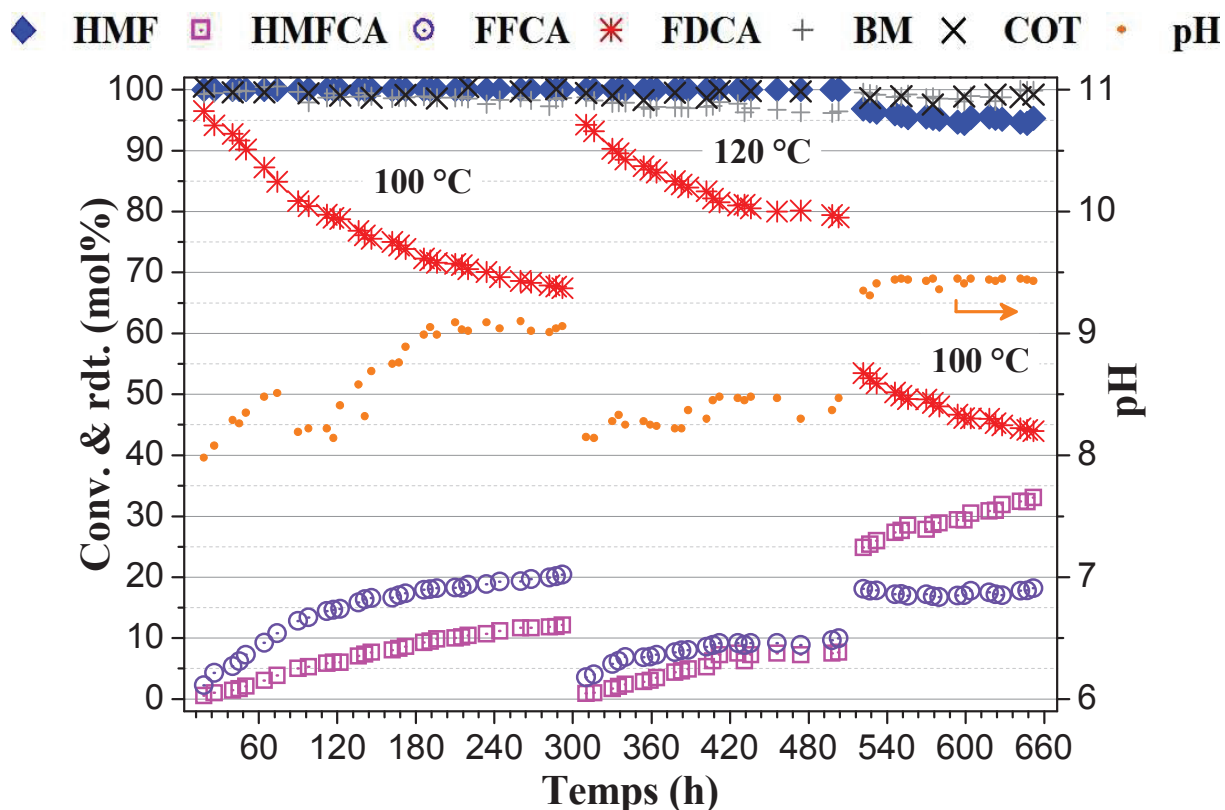
La conversion du HMF est totale sous les trois ratios  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}$ . Seuls les intermédiaires HMFCa et FFCA ont été de nouveau détectés. La variation du ratio  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}$  se traduit de façon évidente sur la stabilité du catalyseur. Une forte perte de sélectivité est observée en présence de seulement 1 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , conditions pour lesquelles le pH en début de réaction (>60% FDCA) est au-dessous de 7. Ce pH favorise l'adsorption des composés acides sur la surface du catalyseur. Le passage à 1,5 éq. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  améliore le rendement en FDCA (~70%) durant les premiers jours et permet de garder un pH autour de 8. Malgré cette valeur favorable de pH, le rendement en FDCA continue à baisser. Finalement, le ratio optimal  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HMF}$  (2 éq) permet de retrouver et préserver des performances catalytiques stables durant environ 100 h.

A noter que l'étude de l'influence de la quantité de base ajoutée sur les performances catalytiques a été effectuée dans l'espoir de pouvoir minimiser la quantité de base nécessaire pour garder une activité catalytique optimale en réacteur à flux continu.

### III.2.3.5) Influence de la température de réaction

Nous avons montré en réacteur batch que l'augmentation de la température permet d'améliorer significativement le rendement en FDCA après 1 h à condition de ne pas dépasser une température de 140°C, au-delà de laquelle des réactions de dégradation du FDCA peuvent avoir

lieu. Nous avons également essayé d'étudier l'influence de la température sur les performances catalytiques du  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$  en réacteur continu. La Figure 103 donne les performances catalytiques obtenues à différentes températures (100-120 °C) sans changer le lit catalytique.



**Figure 103 :** Influence de la température sur l'oxydation du HMF en présence du  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C_{BGPmx}$ .

*20 bar d'air, 10 g L<sup>-1</sup> HMF, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMF=2, L=0,25 mL min<sup>-1</sup>, G=30 mL min<sup>-1</sup>.*

Il est intéressant de constater que, l'augmentation de la température de 100 à 120 °C permet de restaurer les performances catalytiques observées initialement à 100 °C. En effet, le rendement en FDCA augmente de 67% pour atteindre 94% et la perte de sélectivité en FDCA au cours du temps est moins importante par rapport à celle à 100 °C. De légers manques au bilan de moins de 5% sont observés à 120 °C en comparant le bilan COT à la somme des rendements calculés par CLHP. Par ailleurs, lors du passage ensuite de 120 à 100 °C des pertes importantes de sélectivité en FDCA sont observées. Le rendement en FDCA passe de 79% à 120 °C à 44% à 100 °C.

## Conclusion

L'évaluation des performances catalytiques des catalyseurs à base de Pt supportés sur charbon en réacteur continu nous a permis d'obtenir une idée globale de la stabilité au cours du temps de ces catalyseurs. Nous avons pu voir qu'en réacteur batch les catalyseurs  $Pt_{imp}-Bi_{ex}/C$  sont recyclés plusieurs fois sans observer de perte significative d'activité pour des tests effectués sur des durées de 6 h. En réacteur continu, la promotion par le Bi du catalyseur Pt

permet d'obtenir une plus forte activité par rapport au catalyseur métallique. Le catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  perd une partie de son activité initiale pendant plusieurs jours sous flux, mais l'activité semble se stabiliser ensuite. Cette perte d'activité est plus au moins importante suivant la température de la réaction, le débit d'air et la quantité de base ajoutée. En l'occurrence, une régénération *in-situ* du catalyseur par un réducteur a permis de restaurer partiellement l'activité initiale du catalyseur testé.



## Conclusions générales

L'objectif général de ce travail a consisté à développer une voie catalytique de transformation du furfural en acide 2,5-furane dicarboxylique en phase aqueuse. Cette transformation a été envisagée en deux étapes :

- *Hydroxyméthylation du Furfural en HMF par le formaldéhyde aqueux ou le trioxane en présence d'un catalyseur acide ;*
- *Oxydation par l'oxygène de l'air du HMF en FDCA en milieu aqueux alcalin en présence d'un catalyseur à base de métaux supportés.*

La première étape de la transformation est peu étudiée. L'état de l'art décrit dans la deuxième partie du chapitre I, associé aux résultats expérimentaux reportés dans le chapitre III, ont mis en évidence les verrous majeurs de la réaction d'hydroxyméthylation du furfural. En effet, de cette étude ressort principalement la difficulté de produire le HMF avec une bonne sélectivité et de favoriser la réaction d'hydroxyméthylation sur les réactions parallèles de dégradation du furfural et/ou consecutive de réhydratation du HMF, qui peuvent conduire à la formation des humines et de polymères solubles. Ces réactions parasites provoquent une désactivation systématique des catalyseurs testés, qui est plus importante dans le cas des catalyseurs microporeux (Zéolithes) dont des analyses post-réactions ont pu confirmer la présence de dépôt organiques sur la surface de ces solides.

En présence de la résine Amberlyst 70 nous avons évalué l'influence de diverses conditions opératoires sur la sélectivité en HMF et l'avons comparée à celle obtenue en présence d'acides homogènes (minéraux et organique). En effet, la réaction d'hydroxyméthylation du furfural nécessite la présence d'un large excès de formaldéhyde afin de favoriser la réaction d'hydroxyméthylation par rapport aux réactions de dégradation, qui sont majoritaires à haute température (>90 °C).

En présence de l'Amberlyst 70, 61% du furfural initialement introduit sont convertis avec une sélectivité en HMF d'environ 50% après 6 h de réaction. Presque les mêmes performances ont été obtenues en présence d'acides organiques ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  et *p*-TsOH). Une perte sévère de la sélectivité est observée lorsque la réaction est prolongée de 14 h (à conversion totale), cause des réactions parasites (parallèles et/ou consécutives). Nous avons aussi mis en évidence l'influence du méthanol, présent dans les solutions aqueuses du formaldéhyde comme inhibiteur de polymérisation, sur la sélectivité en HMF. En effet, l'ajout du méthanol semble ralentir la vitesse d'hydroxyméthylation voire l'inhiber à 40% de méthanol en volume réactionnel.

Différents types de zéolithes (Mor, ZSM5, Y et Beta) ont été également testés dans les mêmes conditions opératoires que la résine acide. Les essais d'hydroxyméthylation par le formaldéhyde aqueux ont montré que l'acidité et l'architecture poreuse des zéolithes influencent significativement leurs activités catalytiques. Les zéolithes H-Y(24) et H-Mor(17)



## Conclusions générales

---

ont montré des activités catalytiques supérieures à la H-Beta et la H-ZSM5 (0,81, 0,76, 0,50 et 0,41 h<sup>-1</sup>, respectivement). En revanche, le prolongement de temps de contact favorise les réactions parasites, particulièrement en présence de H-Y(24), H-Mor(17) et H-Beta(10).

Les essais de substitution du formaldéhyde aqueux par le trioxane (trimère) n'ont pas été concluants. L'élimination du méthanol (inhibiteur de polymérisation) et l'augmentation de la température en réacteur batch n'ont pas permis d'améliorer la sélectivité en HMF. Des analyses post-réaction des zéolithes utilisées ont montré la présence de dépôt carboné provenant de la condensation des produits de la réaction à la surface des catalyseurs.

Les essais d'oxydation du HMF en FDCA ont été effectués dans un premier temps en réacteur fermé avec des solutions aqueuses de HMF (0,1-0,4 M) à 100 °C et sous 40 bar d'air. Des catalyseurs à base de Pt, Pd et Ru supportés sur charbons et oxydes (TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>) ont été préparés par différentes méthodes et évalués en travaillant avec un ratio molaire HMF/métal de 100. L'effet du pH (quantité et nature de base ajoutée) sur l'activité des catalyseurs, la nature du support et une première approche de la stabilité des catalyseurs retenus ont été étudiés.

Nous avons montré que les catalyseurs au Pt présentent une activité catalytique prometteuse par rapport aux catalyseurs au Ru ou au Pd (Pt>>Ru>Pd). L'étude de l'influence de la méthode de préparation a montré que les performances catalytiques sont directement influencées par la nature du support et la dispersion métallique. La présence des fonctions oxygénées à la surface du Pt<sub>ech</sub>/C<sub>L3S</sub> et des tailles importantes de particules métalliques ralentissent les vitesses d'oxydation. Ensuite, nous avons étudié l'influence du pH du milieu sur les vitesses d'oxydation. L'ajout d'une base faible (pH=9-11) permet d'accélérer les vitesses d'oxydation. Nous avons montré que l'utilisation de 2 équ. de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> permet d'améliorer significativement les performances catalytiques par rapport à l'utilisation de 4 équ. de NaHCO<sub>3</sub> en maintenant le pH à une valeur (>8) qui favorise l'oxydation de la fonction aldéhyde du FFCA. Par ailleurs, l'étude de l'influence de la nature de support a montré que les catalyseurs au Pt supportés sur TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> (dans les conditions standard d'oxydation : 100 °C, 40 bar d'air, HMF/Pt=100 et 2 équ. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) convertissent intégralement le HMF au bout de 2 h et que le FDCA est formé avec une bonne sélectivité (>98%) après 12 h de réaction.

La promotion des catalyseurs monométalliques Pt<sub>imp</sub>/C et Pt<sub>dp</sub>/TiO<sub>2</sub> par le Bi par réaction d'oxydo-réduction de la surface (Bi/Pt~0,2 mol/mol) a permis d'améliorer davantage l'activité catalytique des catalyseurs au Pt. En présence des catalyseurs bimétalliques Pt-Bi, le HMF est converti en moins de 30 min avec un rendement quantitatif en FDCA après 2 h de réaction en présence de Pt<sub>imp</sub>-Bi/C et après 4 h en présence du Pt<sub>dp</sub>-Bi<sub>ex</sub>/TiO<sub>2</sub> dans les conditions standard d'oxydation (100 °C, 40 bar d'air, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:HMF:Pt=2:1:0,01). En plus de l'amélioration de l'activité des catalyseurs au Pt, l'ajout du Bi permet de préserver leur activité au cours des réutilisations, sans nécessité de réduire le catalyseur entre les essais et de limiter la lixiviation du Pt en milieu réactionnel.

Les essais d'oxydation du HMF en réacteur à flux continu en présence de catalyseurs au Pt supportés sur charbon en grains (Pt vs Pt-Bi/C) ont permis de confirmer l'apport positif de l'ajout du Bi. Nous avons pu voir qu'en réacteur batch les catalyseurs  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}$  sont recyclés plusieurs fois sans observer de perte significative d'activité pour des tests effectués sur des durées de 6 h. En réacteur continu, la promotion par le Bi du catalyseur Pt permet d'obtenir une plus forte activité par rapport au catalyseur métallique. Le catalyseur  $\text{Pt}_{\text{imp}}\text{-Bi}_{\text{ex}}/\text{C}_{\text{BGPmx}}$  perd une partie de son activité initiale pendant plusieurs jours sous flux, mais l'activité semble se stabiliser ensuite. Cette perte d'activité est plus au moins importante suivant la température de la réaction, le débit d'air et la quantité de base ajoutée. Par ailleurs, une régénération *in-situ* du catalyseur par un réducteur a permis de restaurer partiellement l'activité initiale du catalyseur testé.



## Liste des publications

### Publication

H. Ait Rass, N. Essayem, M. Besson "Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts: Influence of the base and effect of bismuth promotion." *Green Chem.* 15 (2013) 2240-2251.

### Brevet

H. Ait Rass, M. Besson, N. Essayem "Procédé de préparation d'acide 2,5-furane dicarboxylique" FR 1351138 (PCT/EP2014/052622).

### Communication orales et affiches

H. Ait Rass , M. Besson, N. Essayem, "Catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in aqueous solution", 2nd International Symposium on Green Chemistry Renewable carbon and Eco-Efficient Processes (ISGC-2) – 21-24 mai 2013 - La Rochelle – France **(O)**.

H. Ait Rass , M. Besson, N. Essayem, Oxydation catalytique en milieu aqueux alcalin par l'oxygène de l'air du 5-hydroxyméthylfurfural en acide 2,5-furane dicarboxylique – GECat2013 – 28-30 mai 2013 - Cap d'Agde **(O)**.

H. Ait Rass , M. Besson, N. Essayem, Catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in aqueous solution: Influence of the base and effect of bismuth promotion of Pt supported catalysts - Journée SCF Rhône-Alpes 13 juin 2013 – Grenoble **(A)**

H. Ait Rass , M. Besson, N. Essayem, Catalytic aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid in aqueous solution: Importance of the Pt supported catalysts and added base – EUROPACAT XI – 01-06 septembre 2013 – Lyon – France **(O+A)**.

H. Ait Rass , M. Besson, N. Essayem, Catalytic aerobic selective oxidation of 5-HMF to furan-2,5-dicarboxylic acid, , 2nd Int. Congress on Catalysis for Biorefineries (Catbior 2), 22-25 septembre 2013, Dalian, Chine **(O)**.



---

## Résumé

Ces travaux de thèse portent sur la conversion par catalyse hétérogène du furfural (produit biosourcé produit, par déshydratation du xylose issu de l'hydrolyse acide de l'hémicellulose) en acide 2,5-furane dicarboxylique (FDCA, substituant potentiel de l'acide téréphthalique, monomère de polyesters et polyamides, issu du pétrole). Cette transformation a été envisagée en deux étapes catalytiques: 1) l'hydroxyméthylation du furfural en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) par le formaldéhyde aqueux ou le trioxane en présence d'un catalyseur acide. Les rendements maxima de 40% ont été obtenus en utilisant le formaldéhyde aqueux en présence de nanoparticules de ZSM-5. L'instabilité du furfural et du HMF dans ces conditions réactionnelles est la principale difficulté. 2) l'oxydation aérobie du HMF en FDCA. En milieu alcalin faible ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), en présence d'un catalyseur Pt/C promu par le Bi (rapport molaire Bi/Pt = 0,2) à 100 °C et sous 40 bar d'air, le FDCA est obtenu avec un rendement quantitatif. La modification du Pt par le bismuth permet de limiter la lixiviation du Pt dans le milieu réactionnel et de recycler le catalyseur sans prétraitement préalable et sans perte significative de l'activité, comme démontré ensuite en réacteur continu.

---

**Titre en anglais :** Chemical transformation of furfural to 2,5-furane carboxylic acid by heterogeneous catalysis

---

## Abstract

This thesis reports a study of heterogeneously catalyzed conversion of furfural (biobased product formed from the acid-catalyzed dehydration of xylose) into 2,5-furane dicarboxylic acid (FDCA, possible replacement monomer for terephthalic acid for the production of polyethylene terephthalate). This transformation has been considered in two catalytic steps: 1) hydroxymethylation of furfural with aqueous formaldehyde or trioxane into 5-hydroxymethylfurfural (HMF) in the presence of solid acids. The maximum yields of 40% have been obtained using aqueous formaldehyde in the presence of nanoparticles of ZSM-5. The main problem was the lack of stability of furfural and HMF in reaction conditions. 2) aerobic oxidation of HMF into FDCA. HMF was oxidized in alkaline aqueous solutions over Pt-based catalysts using dioxygen from air. Promotion of the catalyst with bismuth and the presence of a weak base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) yielded a catalytic system with a remarkable activity and selectivity. HMF was completely and exclusively converted to FDCA within 2,5 h. The catalyst could be recovered by simple filtration and reused several times without significant loss of activity and with no platinum or bismuth leaching.

---

**Discipline :** Chimie

---

**Mots-clés :** Biomasse ; Furfural ; Hydroxyméthylfurfural ; Acide 2,5-furane dicarboxylique ; Hydroxyméthylation ; Oxydation aérobie ; Catalyse hétérogène ; phase aqueuse.

---