



MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2
Proposition de stage 2019-2020
Internship Proposal 2019-2020

Parcours / Specialty(ies) :

- Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
 Matériaux / *Materials*:
 Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS)
Adresse / *Address* : Tour 33-43 ; 3eme étage ; 4 place Jussieu ; 75005 Paris
Directeur / *Director (legal representative)* : helene.pernot@upmc.fr
Tél / *Tel* : 01 44 27 25 77
E-mail : helene.pernot@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team :

Adresse / *Address* : Tour 33-43 ; 3eme étage ; 4 place Jussieu ; 75005 Paris
Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>
<http://www.lrs.upmc.fr/fr/recrutements/stages-de-master2.html>
Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Guillaume LAUGEL / Thomas ONFROY
Fonction / *Position* : Maîtres de conférences
Tél / *Tel* : 01 44 27 60 05 / 01 44 27 55 19
E-mail : guillaume.laugel@upmc.fr / thomas.onfroy@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* * : 5 mois à partir du mois de Janvier ou Février

Conversion sélective du glycérol en 1,3-propanediol et en carbonate de glycérol

1. Contexte général

Le glycérol (ou 1,2,3-propane triol) est communément utilisé dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique (agent hydratant, solvant, lubrifiant) et dans l'agroalimentaire (édulcorant, émulsifiant, épaississant)^{1,2}. C'est, notamment, un sous produit important de la réaction de transestérification des huiles végétales (Schéma 1) puisqu'il représente environ 10% en poids de la production de biodiesel^{2,3}. La production de glycérol ne cesse d'augmenter depuis le début des années 2000 et elle atteignait déjà 1,5 Mt en 2011.

Il est donc clair que la ressource en glycérol est abondante et de ce fait son prix est relativement bas (900-1000 US\$/tonne en Juin 2012)³.

* 5 mois à partir du 13 janv 2020 / 5 months not earlier than January, 13th 2020.

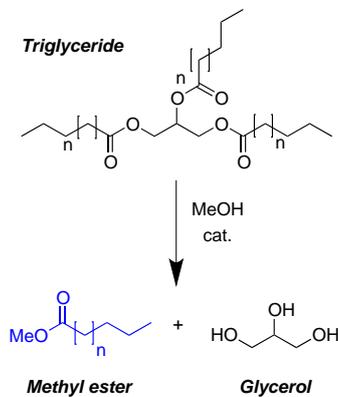


Schéma 1 : Réaction de transestérification d'huiles végétales en acide gras (biodiesel) et en glycérol

Malheureusement, faute de débouché suffisant, une partie du glycérol issue de la production de biodiesel est brûlée. Pourtant, le glycérol est une molécule plateforme prometteuses puisqu'elle a été classé par le Département Américain de l'Énergie (DOE) parmi les molécules bio-sourcées les plus intéressantes⁴. Ce classement se base sur la capacité du glycérol à conduire à de nouvelles molécules par des transformations chimiques simples. Parmi ces molécules, on trouve le 1,3-propane diol et le carbonate de glycérol (Schéma 2). Le 1,3-propane diol est le diol qui a le plus de valeur ajoutée et dont la demande risque d'augmenter fortement car c'est un monomère du polypropylène téréphtalate (polyester biodégradable)⁵. Le carbonate de glycérol est également une molécule d'intérêt industriel qui trouve des applications, par exemple, en tant que solvant dans la fabrication de peintures ou de plastiques⁶.

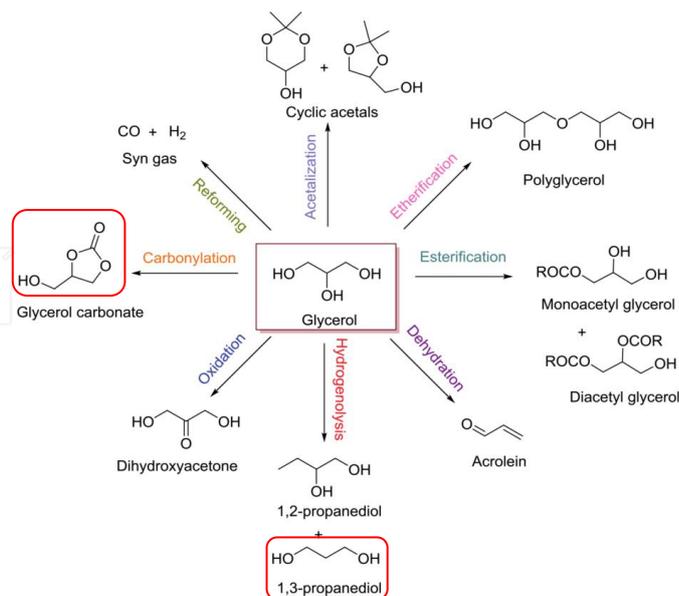
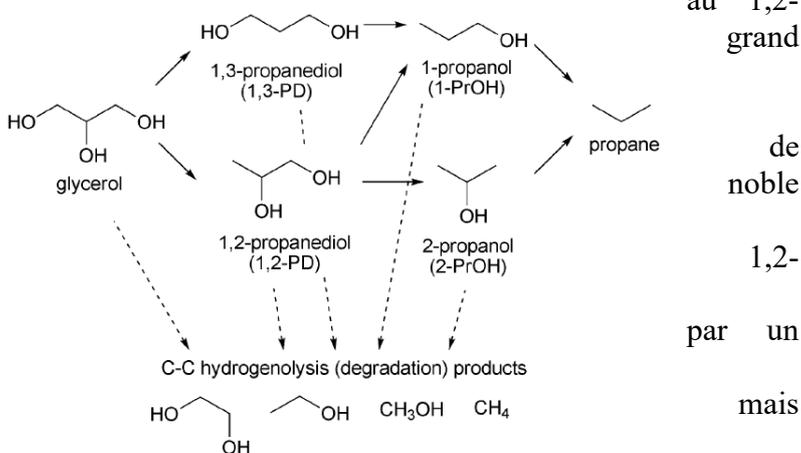


Schéma 2 : Molécules cibles pour la valorisation du glycérol

2. Synthèse de 1,3-propane diol et de carbonate de glycérol : Etat de l'art

Le **1,3-propane diol** (1,3-PD) peut être obtenu par hydrogénolyse de solution aqueuse de glycérol entre 120 et 250°C sous des pressions élevées d'hydrogène (14-80 bar)⁵. Comme le montre le Schéma 4, cette réaction peut également conduire au 1,2-propane diol (1,2-PD) mais aussi à un nombre de sous-produits. D'après la littérature, de nombreux systèmes catalytiques ont déjà été testés pour ce type de réaction (métal noble/support ; métal/support + acide ou base) cependant ces systèmes conduisent majoritairement au propane diol^{5, 8}. Plus récemment des catalyseurs du type métal noble promu oxyde métallique/support ont permis d'augmenter le rendement en 1,3-PD sans pour autant dépasser 38% avec une sélectivité de 46%^{9, 10}. Des résultats prometteurs ont également été obtenus en substituant l'eau par un solvant aprotique. Dans ces conditions, des systèmes ne présentant pas de sélectivité notable pour le 1,3-PD en solution aqueuse ont permis d'atteindre des sélectivités allant de 6 à 28%⁵. Ces valeurs restent faibles mais il faut noter que le produit secondaire majoritaire est le 1-propanol qui provient de la sur-hydrogénolyse du 1,3-PD (Schéma 3). La « bonne » sélectivité en 1,3-PD peut



s'expliquer par le mécanisme du bas proposé Schéma 4. Hors en solution aqueuse, une hydratation rapide conduit à une interconversion entre le 3-hydroxypropanal et l'acétol conduisant alors au 1,2-PD plutôt qu'au 1,3-PD ⁵.

Afin de s'affranchir du problème de solvant, des essais ont été réalisés en phase gaz sur des catalyseurs de type Pt/WO_x/Support conduisant des sélectivités allant de 40 à 66 %.

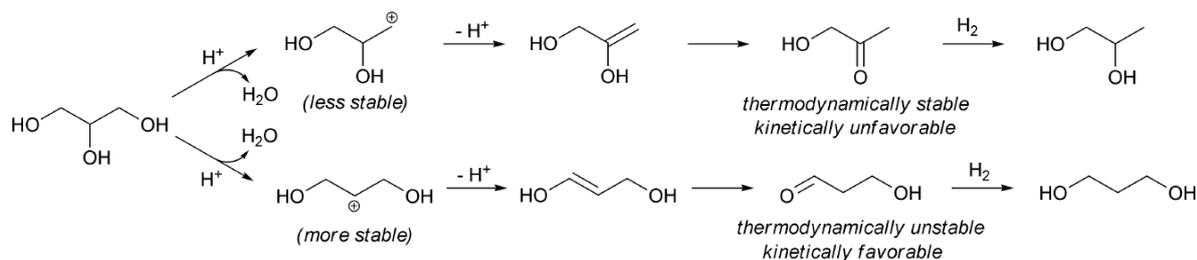


Schéma 4 : Réactions élémentaires lors de l'hydrogénolyse du glycérol ⁵

Schéma 3 : Hydrogénolyse du

L'étude de la synthèse de carbonate de glycérol s'inscrit dans la continuité des recherches menées au sein du LRS qui concernent les mécanismes gouvernant les réactions de transestérification catalysées par solides de type silicates de Magnésium. En effet, une des voies de synthèse du carbonate de glycérol (GC) est la transcarbonatation (réaction similaire à la transestérification) du diméthyl carbonate (DMC) avec du glycérol (Schéma 5)

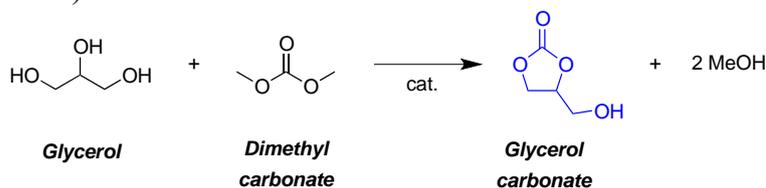


Schéma 5 : Synthèse du carbonate de glycérol par transcarbonatation du diméthyl carbonate avec le glycérol

Cette stratégie de synthèse permet de s'affranchir de l'utilisation du phosgène, traditionnellement utilisé en milieu industriel pour la production de GC. Cette réaction met en jeu le DMC qui est considéré comme un solvant « vert » et permet de valoriser le glycérol. De nombreux travaux portent déjà sur la recherche de catalyseurs performants dans cette réaction ⁶. Cependant, ces études sont essentiellement axées sur du « screening » de solides aussi bien acides que basiques et non sur la recherche des paramètres clés régissant la réaction. Il est à souligner que des silicates de Mg ont déjà été testés dans cette réaction avec des résultats probants en termes de conversion et de sélectivité ¹¹.

3. Objectifs du stage

Lors de ce stage, nous étudierons la conversion du glycérol en 1,3-propane diol mais également en carbonate de glycérol.

La synthèse du 1,3-propane diol présente un point noir associé à une réaction secondaire (i.e. une sélectivité moyenne en 1,3-propane diol provenant de l'hydrogénolyse du produit désiré en mono alcool). Comme démontré dans la littérature ¹², pour un certain nombre de réaction, l'utilisation de zéolithes (silicoaluminates présentant des cavités nanométriques) à porosité modifiée a déjà permis d'augmenter l'activité catalytique mais surtout la sélectivité et la stabilité de catalyseurs. Ceci en augmentant la vitesse de diffusion des produits dans le réseau poreux et ainsi en limitant les réactions secondaires. L'objectif sera donc d'utiliser des zéolithes à porosité modifiée pour la synthèse sélective de 1,3-propane diol. Au cours de ce stage, une série de matériaux de type Pt/Zéolithes sera préparée, caractérisée et testée pour la réaction de conversion du glycérol en 1,3-propane diol (activité catalytique, sélectivité, etc.) en phase gaz.

En ce qui concerne la synthèse du carbonate de glycérol en phase liquide, l'objectif du stage sera de tester des silicates de magnésium, d'ores et déjà synthétisés par des méthodes de co-précipitation, et de mettre en évidence une relation structure/activité.

4. Techniques ou méthodes utilisées

- Préparation de particules de platine déposées sur zéolithe acide par échange cationique ;

- Caractérisation conventionnelle de catalyseurs solides : DRX, physisorption de N₂ ;
- Caractérisation de particules de platine supportées par TPR, chimisorption de CO suivi par IR,
- ...
- Analyse par chromatographie en phase gaz

Références bibliographiques

1. A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinsky and F. Linder, *Green Chem.*, 2008, 10, 13-30.
2. B. Katryniok, S. Paul, V. Bellière-Baca, P. Rey and F. Dumeignil, *Green Chem.*, 2010, 12, 2079-2098.
3. B. Katryniok, S. Paul and F. Dumeignil, *ACS Catal.*, 2013, 3, 1819-1834.
4. J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, 12, 539-554.
5. Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 179-190.
6. M.O. Sonnati, S. Amigoni, E.P. Taffin de Givenchy, T. Darmanin, O. Choulet, F. Guittard, *Green Chem.*, 2013, 15, 283-306.
7. S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang and B.-Q. Xu, *Green Chem.*, 2007, 9, 1130-1136.
8. J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel and C. Rosier, *Green Chem.*, 2004, 6, 359-361.
9. Y. Nakagawa, Y. Shinmi, S. Koso and K. Tomishige, *J. Catal.*, 2010, 272, 191-194.
10. Y. Shinmi, S. Koso, T. Kubota, Y. Nakagawa and K. Tomishige, *Appl. Catal. B*, 2010, 94, 318-326.
11. S. Wang, P. Hao, S. Li, A. Zhang, Y. Guan, L. Zhang, *Appl. Catal. A*, 2017, 542, 174-181.
12. M. S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad and C. H. Christensen, *Catal. Today*, 2011, 168, 3-16.