

Fiche descriptive du projet	
Acronyme	BIOSE
Titre du projet en français	Valorisation des fractions osidiques de la biomasse et transformations des molécules plateformes à base furanique biosourcées
Mots clés :	Oxydations sélectives, lignocelluloses, produits biosourcés pour la chimie et les matériaux, écologie industrielle, organisations territoriales, Diacides C4
Champs de recherche du projet :	Ecoefficiente des systèmes de production transformation et valorisation des biomasses – Valoriser les biomasses et développement durable
Directeurs de recherche : (Nom et organisme)	Professeure Joumana Toufaily-Hamieh, Université partenaire UL, Liban Dr. Gérald Enderlin, OCAT-TIMR, France, non HDR
Equipe(s) associée(s) : (Noms et organisme)	unité de recherche : LEADDER (Liban) et TIMR (France) équipe de recherche : LEADDER-OCAT site web : https://timr.utc.fr/ https://www.ul.edu.lb
Durée du projet	36 mois

Résumé du projet

Le maintien de la rentabilité des filières agricoles demande un effort important sur la recherche de nouveaux débouchés et la valorisation complète des co-produits issus des grandes cultures métropolitaines. Le furfural, le 5-hydroxymethylfurfural et le 5-chloromethylfurfurals sont des produits de masse pouvant représenter jusqu'à 10% des coproduits agricoles (pailles, bagasse, sons de blé). Le développement de nouveaux procédés de production efficace de ces dérivés de furane biosourcés a permis de considérer ces molécules portails dans les bio-raffineries de l'avenir. Le projet BIOSE s'insère donc dans ce contexte et vise donc le développement de nouvelles méthodes de dérivation de ces molécules plateformes par exemple pour la production sélective de diacides C4 tel que l'acide maléique ou succinique à partir du furfural pour la synthèse d'intermédiaires de chimie, de solvants et de tensioactifs originaux.

L'originalité du projet repose notamment sur l'utilisation de nouveaux catalyseurs développés par l'équipe LEADDER dirigé par la Professeure Joumana TOUFAILY de l'Université du Liban, et de nouveaux procédés et milieux réactionnels développés par l'équipe Transformations Intégrées de le Matière Renouvelable (TIMR EA 4297 ESCOM-UTC) afin de réaliser efficacement l'oxydation de ces dérivés furaniques.

Tout au long du programme, la synthèse des produits sera abordée sous le biais de la chimie verte, c'est à dire en réunissant dès la mise au point les questions d'utilisation de solvants acceptables, des économies d'énergie, du recyclage des catalyseurs ou des milieux réactionnels, ainsi que la maîtrise des déchets.

Ce projet est basé à la fois sur les connaissances et le savoir faire du laboratoire LEADDER spécialiste de la synthèse et de la caractérisation de catalyseurs mésoporeux robustes et économiques type ZSM-5, MCM-41 et de l'expertise développée au sein du laboratoire TIMR équipe OCAT pour la préparation et la transformation des dérivés furaniques. Ces travaux de recherche poursuivent les résultats obtenus lors de la thèse de M. Nadim AYOUB, dont les travaux ont fait l'objet de deux publications, d'une en cours de soumission et de deux autres à soumettre. Ces travaux sont suivis par nos partenaires industriels ARD spécialiste de la valorisation non alimentaire des co-produits agricoles, notamment sur l'utilisation de la paille de blé vers la synthèse de tensioactifs et Pennakem pour des applications en solvants verts pouvant faire l'objet de collaborations futures.

Finalement, ce programme s'inscrit dans une démarche globale, visant à valoriser la biomasse renouvelable et particulièrement les co-produits agricoles pour suppléer demain les sources fossiles de carbone. De plus la démarche envisagée n'entraînera pas de réallocation des sols utilisés actuellement.

Objectifs généraux du projet

Jusqu'à présent, peu de nouvelles méthodes d'oxydation des dérivés de furanes biosourcés efficaces (plus de 50% de rendement) et respectueuses de l'environnement ont été développées (notamment au stade industriel). Il existe donc un véritable enjeu à développer à la fois une méthode de synthèse propre et par la suite à développer une filière de valorisation des dérivés furaniques vers des molécules de spécialités biodégradables. De plus, ce projet s'inscrit aussi dans le cadre de la valorisation non-alimentaire de co-produits issus des filières agricoles ainsi que du maintien de la rentabilité économique de celles-ci. Ce projet s'inscrit

aussi dans une stratégie d'organisation territoriale en valorisant des déchets organiques et résidus agricoles locaux. En synergie et non en compétition avec les productions alimentaires. Favorisant ainsi la limitation du transport des matières premières. Les produits biosourcés obtenus sont dédiés aux remplacements de ceux normalement utilisés à partir des ressources fossiles pour la chimie et les matériaux. Réduisant drastiquement l'empreinte carbone du à l'usage et la production de ces produits. L'intérêt de l'utilisation des dérivés de co-produits agricoles, réside dans le fait que les dépenses énergétiques liées à la production de blé, de bettraves ou de maïs d'une part (principalement dédiée à des fins alimentaires) et l'énergie fossile liée à la transformation du végétal en sucres monomères (2,84 GJ / tonne de sucre) d'autre part, ne peuvent être à nouveaux comptées dans l'inventaire de cycle de vie du futur produit développé. Ainsi, l'utilisation de fertilisant par exemple sera économisée lors de l'utilisation de son et/ou de la paille de blé comme matières premières. L'équipe OCAT de TIMR de l'UTC a récemment développé des méthodologies d'oxydation performantes du furfural en acide maléique ou succinique. Le principal objectif du projet est donc de poursuivre et de développer ces synthèses en optimisant les conditions de transformations et en développant de nouveaux catalyseurs, en vue de l'industrialisation de ces procédés.

L'équipe LEADDER se verra donc confier la tâche de préparation des catalyseurs tout en profitant des améliorations continues apportées par l'équipe OCAT sur les conditions de transformations en cours de projet.

Contexte et enjeux

Comme indiqué précédemment, jusqu'à présent peu de nouvelles méthodes d'oxydation des dérivés de furanes biosourcés efficaces (plus de 50% de rendement) et respectueuses de l'environnement ont été développées (notamment au stade industriel). Il existe donc un véritable enjeu à développer à la fois une méthode de synthèse propre et par la suite à développer une filière de valorisation de ces composés vers des molécules de spécialités biodégradables. L'accès à une source de diacide C4 (e.g. maléique, succinique) d'origine végétale représente un intérêt majeur pour l'industrie chimique. En effet, par exemple le marché de l'acide maléique peut être étudié au travers de celui de sa forme anhydride plus répandue. Le marché de l'anhydride maléique était estimé à 2,4 milliards de dollars en 2014 et devrait atteindre 6 milliards d'ici 2025, à un taux de croissance d'environ 6,8%. Le marché des résines insaturées devrait jouer un rôle clé car il représente le segment le plus en croissance du marché global. Le n-Butane est la matière première de choix pour la production d'anhydride maléique en raison de son faible coût et du durcissement de la réglementation pour l'utilisation du benzène, autre matière première pour la production d'anhydride maléique. Le volume global de production doit se situer aux alentours de 2,8 millions de tonnes par an. En dehors des résines polyesters insaturées qui représentent 50% en volume, l'anhydride maléique est également la matière première (non isolée) du butanediol 1,4 autre grand intermédiaire pour l'industrie chimique, notamment celle des polymères plastiques trouvant applications dans les secteurs de l'automobile, du bâtiment (piping), de la navigation (bateaux de plaisance). Cette consommation captive pour la production du butanediol 1,4 représente le second segment en terme de volume avec des applications variées telles que polyuréthanes thermoplastiques, élasthanne / fibres spandex, polybutylène téréphtalate (PBT) et de nombreux autres produits. Un autre marché pour l'anhydride maléique est celui des huiles lubrifiantes même si les dernières évolutions en termes de normes et les meilleurs rendements des moteurs diesel ont rendu ce marché stagnant. L'industrie alimentaire utilise également l'anhydride maléique dans les édulcorants artificiels et les exhausteurs de goût. De nombreux produits chimiques utilisés dans les produits de soins personnels contiennent également de l'anhydride maléique comme ceux utilisés pour les laques, les adhésifs. L'anhydride maléique est également utilisé dans les polymères utilisés pour le traitement de l'eau, les détergents,

les insecticides et les fongicides, ainsi que de nombreux produits pharmaceutiques. Cette molécule portait est actuellement construite à 100% sur une source de carbone fossile que le projet BIOSE se propose de substituer par une source végétale par le biais de l'oxydation des dérivés furaniques.

Etat de l'art scientifique et caractère innovant du projet

Malgré la grande diversité des applications et usages des produits d'oxydations¹⁻⁸ du furfural et contrairement aux produits de réduction, les produits oxydés du furfural sont pour l'instant peu considérés comme produits plateforme dans l'industrie chimique. Pour des raisons économiques l'anhydride et l'acide maléique sont obtenus dans l'industrie par oxydation en phase gazeuse des ressources fossiles, benzène et principalement butane.⁹⁻¹⁵ Les catalyseurs utilisés sont majoritairement à base de sels ou oxydes de vanadium. Les conditions d'oxydations sont assez dures nécessitant des températures comprises de 350°C à 450°C. Les rendements sont aux alentours de 56%. Des améliorations du rendement et de la conversion/sélectivité sont recherchées actuellement, c'est par exemple le cas du procédé PETROX mis au point par Mitsubishi Chemical et BOC gazes qui ont développés un procédé permettant de recycler le butane n'ayant pas réagi.

Aucune méthode de production industrielle d'acide maléique ou d'anhydride maléique par conversion de la biomasse n'est utilisée à notre connaissance. Des recherches intensives sont développées pour atteindre cet objectif.¹⁶ Les produits de bases identifiés pour cette transformation sont le furfural et l'hydroxyméthylfurfural,¹⁷⁻¹⁹ qui sont les produits de déshydratation des hydrates de carbone ou de leurs polymères type cellulose, hémicellulose, amidon, xylane... trouvés en proportions variables dans les déchets ou résidus agricoles.

Des travaux récents ont montré qu'il était possible d'oxyder le furfural ou l'hydroxyméthylfurfural dans des conditions relativement douces et avec des sélectivités et des rendements satisfaisants. En phase liquide les catalyseurs au molybdène,^{20,22,23} vanadium,^{20,25} titane²¹ ou différents acides²⁴ et ou leurs combinaisons sont les plus efficaces.²⁰⁻²⁵ Les rendements plafonnent souvent aux alentours de 50% et/ou les temps de réactions sont excessivement longs 16 à 24h pour observer des conversions complètes et des rendements allant jusqu'à 80%. Ces travaux n'ont pas toujours rapporté l'étude de l'optimisation du solvant de réaction, celui-ci a pourtant un effet très important sur la sélectivité, le rendement et la cinétique de la transformation.²¹ De plus la recyclabilité du catalyseur n'est pas toujours démontrée ou facile à mettre en œuvre, par exemple elle peut nécessiter une pyrolyse sous atmosphère inerte d'argon.²⁰ Des résultats récents publiés par Vigier et al. montrent que le chlorhydrate de bétaine utilisé comme catalyseur (40wt%) doit être précipité à l'acétone pour pouvoir être recyclé, cela n'étant pas compatible avec une application industrielle.

Les catalyseurs solides ont l'avantage d'un recyclage direct et permettent une séparation plus simple des produits du mélange. C'est vers eux qu'il faut se tourner pour le développement d'une unité industrielle d'acide maléique ou succinique biosourcé. Les catalyseurs solides de type silicalite sont particulièrement bien adaptés pour ce type de transformation. Ils sont déjà très utilisés dans les procédés industriels allant du raffinage du pétrole à la synthèse d'intermédiaires en chimie fine. Cela est dû à leurs propriétés catalytiques remarquables. A base de silice micro et mésoporeuse, les silicalites 1 sont des zéolithes ayant une topologie MFI. La substitution partielle de silicium dans la structure par des métaux isomorphes confère des propriétés catalytiques exceptionnelles à ces catalyseurs. L'insertion de Titane, Vanadium, Fer, Manganèse, Molybdène et de nombreux autres métaux, a été rapportée avec des propriétés catalytiques sélectives pour l'oxydation. Ces silices sont robustes et stables à des températures élevées supérieures à 700°C et peuvent être recyclées par pyrolyse. Les silicalites de métaux de transitions s'imposent comme les catalyseurs idéaux pour le présent projet.²⁶

En phase gazeuse, l'étude de la transformation du furfural en acide maléique est relativement ancienne, comme en phase liquide les catalyseurs employés sont principalement à base de molybdène^{27,29} et vanadium^{28,29}. Les conditions réactionnelles se rapprochent beaucoup de

celles utilisées pour la transformation du benzène ou du butane, c'est-à-dire nécessitant des températures réactionnelles élevées de 300-360°C minimum. Les conversions en furfural peuvent être élevées mais ne sont pas totales et les sélectivités et rendements identiques à ceux observés en phase liquide de 50 à 80%. Les produits secondaires majoritaires sont le dioxyde et monoxyde de carbone. Le pourcentage de furfural en phase gazeuse est faible, de l'ordre de 2% massique.²⁷⁻²⁹ En phase gazeuse d'autres molécules biosourcés précurseurs d'acide ou d'anhydride maléique par oxydation tels que le furan,³⁰ l'acide lévulinique,³¹ ou le biobutanol³² ont été étudiées. Mais aucune de ces méthodes ne donne de meilleur résultat que l'oxydation du furfural en phase liquide.

Comme nous pouvons le constater les diacides C4, particulièrement l'acide succinique et l'acide maléique et ses dérivés principalement l'anhydride maléique sont au centre de nombreux travaux de recherche pour être obtenu à partir de matières biosourcés.

En vue d'une industrialisation future, ces réactions nécessitent des optimisations comme l'amélioration de la cinétique, du rendement, de la sélectivité, de la diminution de la quantité d'oxydant tout en garantissant un procédé conforme aux normes d'hygiène et de sécurité industrielles.

Jusqu'à présent, peu de nouvelles méthodes de production d'acide maléique ou succinique à partir du furfural faiblement énergétivores et respectueuse de l'environnement ont été développées (notamment au stade industriel). Il existe donc un véritable enjeu à développer à la fois une méthode de synthèse propre et une filière de valorisation des dérivés furaniques vers des molécules de spécialités biodégradables. De plus, ce projet s'inscrit aussi dans le cadre de la valorisation non-alimentaire de co-produits issus des filières agricoles ainsi que du maintien de la rentabilité économique de celles-ci. Par ailleurs dans un contexte de compétitivité mondiale, ce projet sera développé en amont par les spécialistes de la préparation des catalyseurs et en aval pour la mise au point des méthodes par les laboratoires de recherche (tests des performances). Cette étroite collaboration entre centre de recherche académiques permettra aussi de resserrer les liens entre Universités partenaires (UL-UTC).

Nos résultats préliminaires obtenus notamment dans le cadre de la thèse Nadim AYOUB sont très prometteurs, ils démontrent la possibilité d'obtenir de l'acide maléique ou succinique avec des conversions de furfural ou HMF totales, des sélectivités et des rendements élevés en acide maléique et succinique de l'ordre de 60% obtenu sur des temps relativement courts entre 1 à 2h de réaction. Avec une recyclabilité avérée des catalyseurs par exemple par pyrolyse sous air.

Ces résultats sont le fruit du développement de méthodes avec des catalyseurs de type silicalite de titane (TS-1) ou de particules d'oxyde de fer ou non ou de l'utilisation de techniques d'activations non conventionnelles tels que les ultrasons hautes fréquences. Notons que le TS-1 bien décrit est robuste, il est déjà utilisé et préparé à l'échelle industrielle de même que les oxydes de fer. La description détaillée de ces résultats sont rapportés dans les articles suivants :

- **Metal vs. Metal-Free Catalysts for Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural and Levoglucosenone to Biosourced Chemicals.** Ayoub, N. ; Toufaily, J.; Guénin, E.; Enderlin, G.; Chemsuschem, 2022, e202102606 (1 of 25)
- **A gram scale selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to diformylfuran in the presence of oxone and catalyzed by 2-iodobenzenesulfonic acid.** Ayoub, N. ; Bergère, C.; Toufaily, J.; Guénin, E.; Enderlin, G.; New Journal of Chemistry, 2020, 44(5), 11577-11583.
- **Oxidation of Furfural and Furan Derivatives to Maleic Acid in the Presence of a Simple Catalyst System Based on Acetic Acid and TS-1 and Hydrogen Peroxide.** Lou, Y.; Marinkovic, S.; Estrine, B.; Qiang, W.; Enderlin, G. *ACS Omega* **2020**, *5*, 2561–2568.

- 1) a) Maleic Anhydride (MA): 2010 World Market Outlook and Forecast Been Recently Released by MarketPublishers.com”, Business Wire, **2010**. b) J. Dietrich, “Maleic anhydride”, ICIS Chemical Business, **2014**, 285, 30.
- 2) Hoffman R.L., **1980**, Monsanto Company. US Patent, US 4238572 A.
- 3) Sabu T., Kuruvilla J., Malhotra S.K., Goda K, Sreekala MK (eds) **2012** Polymer Composites, Macro- and Microcomposites, vol 1.
- 4) Otto G., **2008**, Wiley-VCH, New York
- 5) Yang C.Q., Chen D., Guan J., He Q., **2010**, Cross. Indus. Eng. Chem. Res. 49, 8325–8332
- 6) Klaus Weissermel H-J.A., **2008**, Industrial organic chemistry, 3rd Edition. Wiley, New York
- 7) Lohbeck K, Haferkorn H, Fuhrmann W, Fedtke N., **2000**, Wiley, GmbH & Co. KGaA
- 8) Doscher C.K., Kane J.H., Cragwall G.O., Staebner W.H., **1941**, Indus. Eng. Chem. 33, 315–319
- 9) Skinner W.A., Tieszen D. **1961**, Ind. Eng. Chem. 53, 557–558
- 10) Beach L.K., **1951**, US Patent, US 2537568 A.
- 11) Slotterbeck O.C., Tribit S.W., **1941**. Google Patents
- 12) Harry O, Mitchell B, Russell J.L., **1964**, Google Patents
- 13) Weiss Downs, **1925** J.Chem. Educ. 2, 1178
- 14) Bhattacharyya S.K., Venkataraman N., **1958**, J. Appl. Chem. 8, 728–737
- 15) Felthouse T. R., Burnett, J. C., Horrell, B., Mummey M. J. and Kuo Y. J., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., **2000**
- 16) Wojcieszak, R., Santarelli, F., Paul, S., Dumeignil, F., Cavani, F., Gonçalves, R. V., Sustain. Chem. Process, **2015**, 3:9
- 17) Mariscal, R., Maireless, P., Ojeda, M., Sadaba, I., Lopez Granados, M., Energy Environ.Sci., **2016**, 9, 1144-1189.
- 18) Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A., **2010**, Green. Chem. 12:1493–1513
- 19) Corma, A., delaTorre, O., Renz M., Villandier, N., **2011**, Angew. Chem. Int. Edn 50:2375–2378
- 20) L. Xiukai, B. Ho, Y. Zhang, Green Chem., 2016, 18, 2976-2980
- 21) a)Fagundez NA, Agirrezabal-Telleria I, Arias P, Fierro JLG, Mariscal Lopez R, Lopez Granados M **2014**, RSC Adv 4, 54960–54972 b) Alba-Rubio, A.C., Fierro, J.L.G., Leon-Riena, L., Mariscal, R., Dumesic, J.A., Lopez Granados, M., Appl. Catal. B: Environ. 202, **2017**, 269-280.
- 22) Guo H, Yin G., **2011**, J Phys Chem C 115:17516–17522
- 23) Shi S, Guo H, Yin G. **2011**, Catal Commun 12, 731–733
- 24) a) Choudhary, H., Nishimura, S., Ebitani, K., **2012**, Chem. Lett., 41, 409-411. b) Y. Araj, N., Madjinza, D.D., Chatel, G., Moores, A., Jérôme, F., De Oliveira Vigier, K. **2017**, Green Chem. In press, DOI : 10.1039/C6GC02620F
- 25) Du Z., Ma J., Wang F., Liu J., Xu J., **2011**, Green Chem. 13, 554–557
- 26) Lercher, J.A.; Jentys, A., In Handbook of porous solids ; Schüth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2002**.
- 27) Nielsen E.R., **1949** Indus. Eng. Chem. 41, 365–368
- 28) Alonso-Fagúndez, N., Granados, M.L., Mariscal, R., Ojeda M., **2012**, Chem. Sustain. Chem. 5, 1984–1990
- 29)Chun W., **2009**, Chem. Ind. Eng. Prog. 28, 10–19
- 30)Kreile D.R., Slavinskaya V.A., Shimanskaya M.V., Lukevits E.Y., **1969** Chem. Heterocycl. Compd. 5, 429–430
- 31) Chatzidimitriou A., Bond, J. Q., Green Chem., **2015**, 17, 4367–4376
- 32) Pavarelli, G., Ochoa, J. V., Caldarelli, A., Puzzo, F., Cavani, F., Dubois, J. L., ChemSusChem, **2015**, 8, 2250–2259.