

# Les molécules plateformes

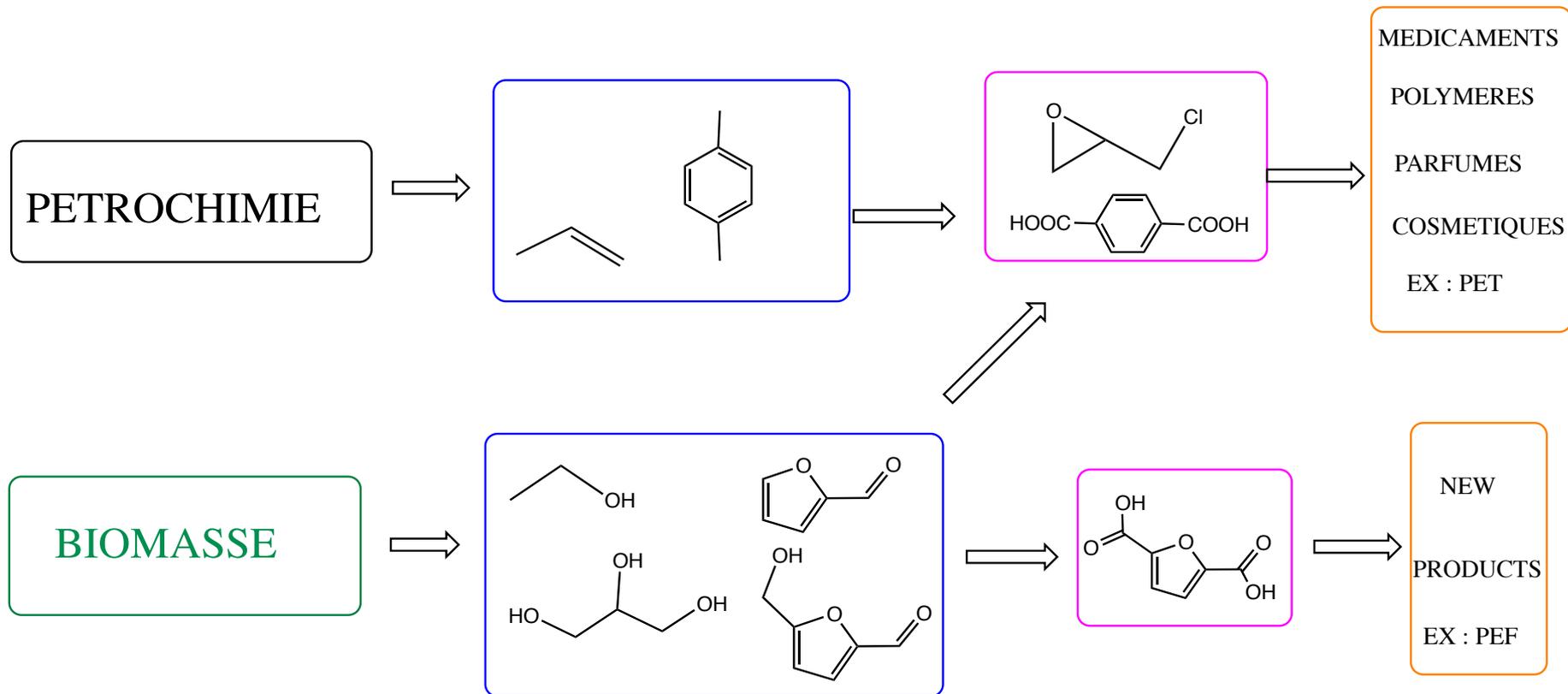
- Cadre : chimie verte-chimie biosourcée

BTS métiers de la chimie

Cours de synthèse – monde l'entreprise

Projets- TP de synthèse

# Les molécules plateformes



MOLÉCULES PLATE-FORMES    INTERMÉDIAIRES

<https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2019-437-fevrier-p59-averous-hd.pdf>

<https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/chimie-biosourcee>

# Chimie verte

## chimie biosourcée

## chimie du végétal

### CHIMIE VERTE : 12 principes

Source CNRS

- Eviter la production de résidus
- Economiser les atomes et le nombre d'étapes
- Concevoir des synthèses moins dangereuses
- Concevoir des produits chimiques moins toxiques
- Rechercher des alternatives aux solvants polluants et aux auxiliaires de synthèse
- Limiter les dépenses énergétiques
- Utiliser des ressources renouvelables à la place des produits fossiles
- Réduire le nombre de dérivés
- Utiliser des procédés catalytiques, plus efficaces et moins risqués que les autres procédés
- Concevoir les produits pour minimiser leur incidence sur l'environnement
- Mettre au point des méthodologies d'analyses en temps réel pour prévenir la pollution
- Développer une chimie fondamentalement plus sûre

▪ Matière première d'origine animale



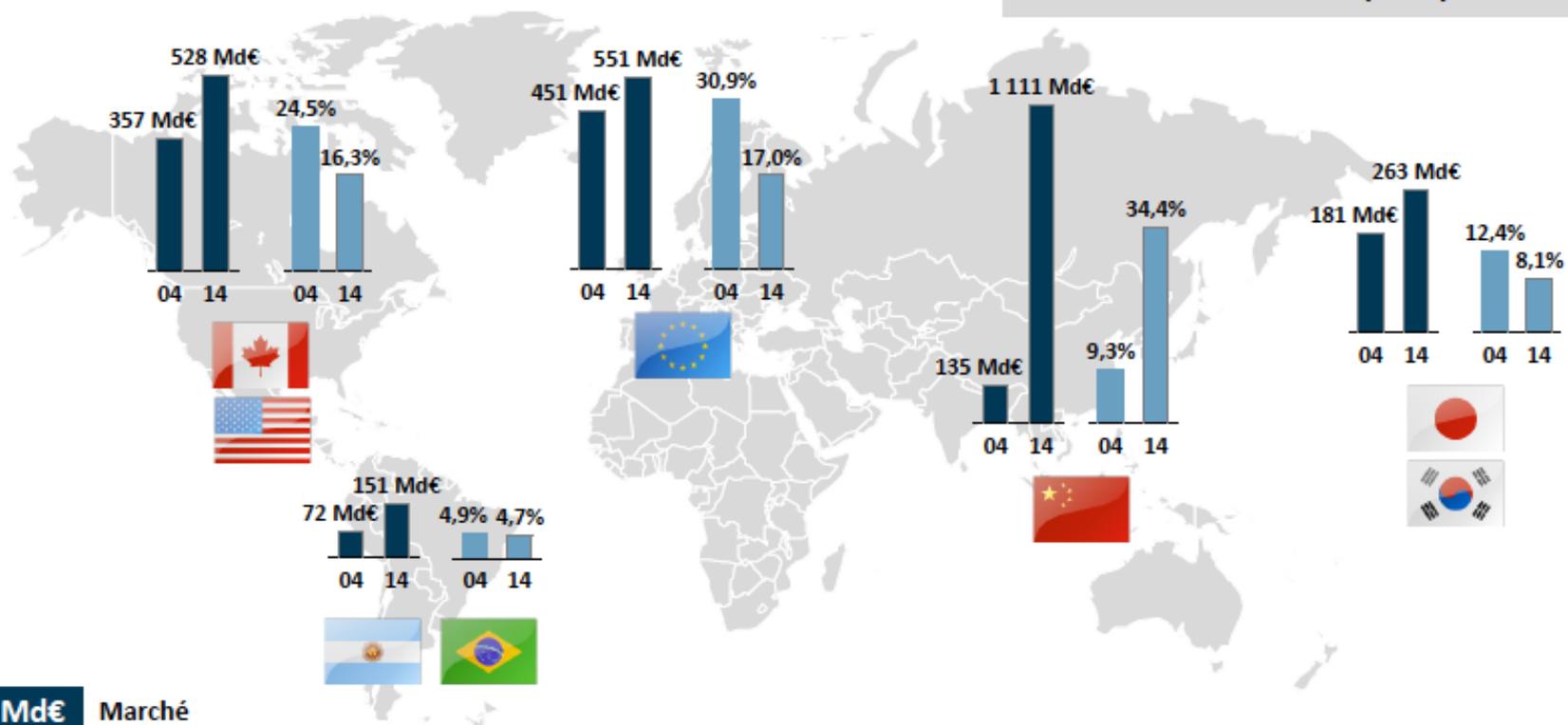
**CHIMIE BIOSOURCEE**



▪ Matière première d'origine végétale

**CHIMIE DU VEGETAL**

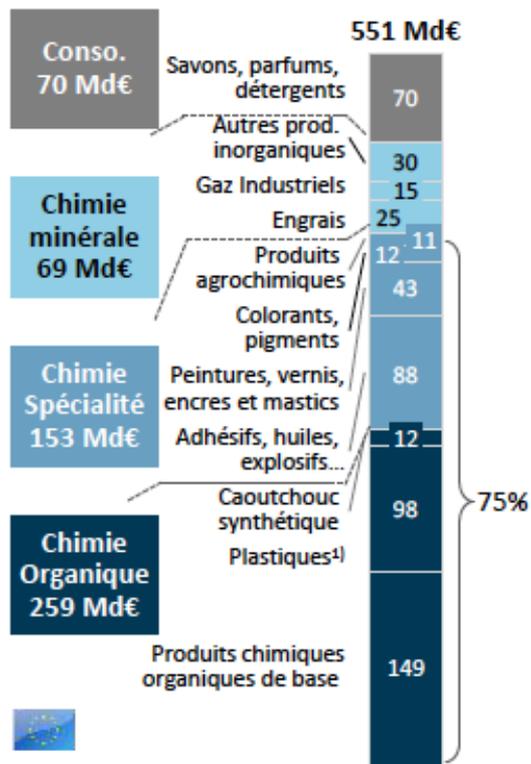
Marché Mondial Chimie (2014) : 3232 Md€



**551 Md€** Marché  
**17,0 %** Part de marché

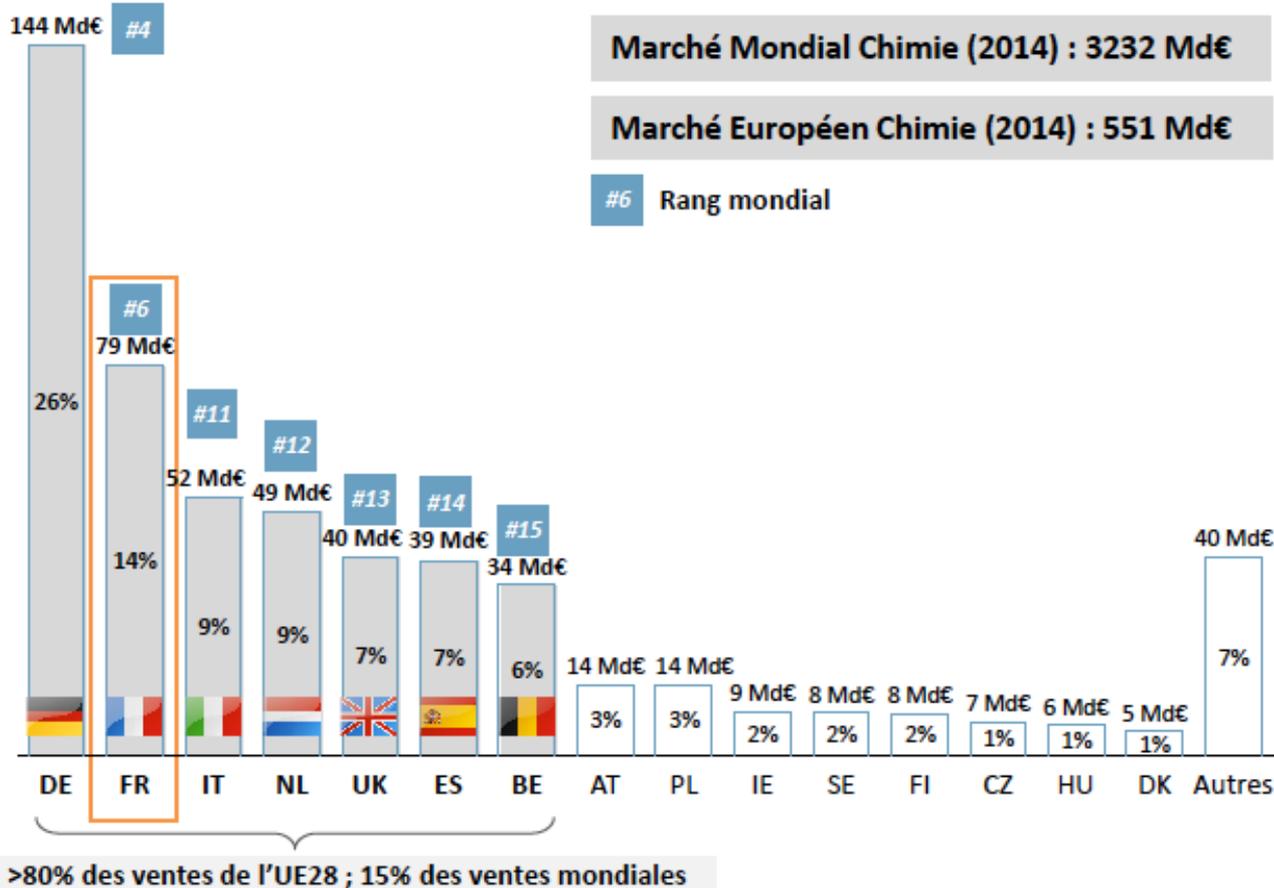
<https://www.uic.fr/content/download/1430951/16667617/file/L%25E2%2580%2599industrie%20chimique%20en%20France%20en%202030%20%20perspectives%20et%20actions.pdf>

## L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN EUROPE | C.A. PAR TYPE DE PRODUITS, 2014 Md€



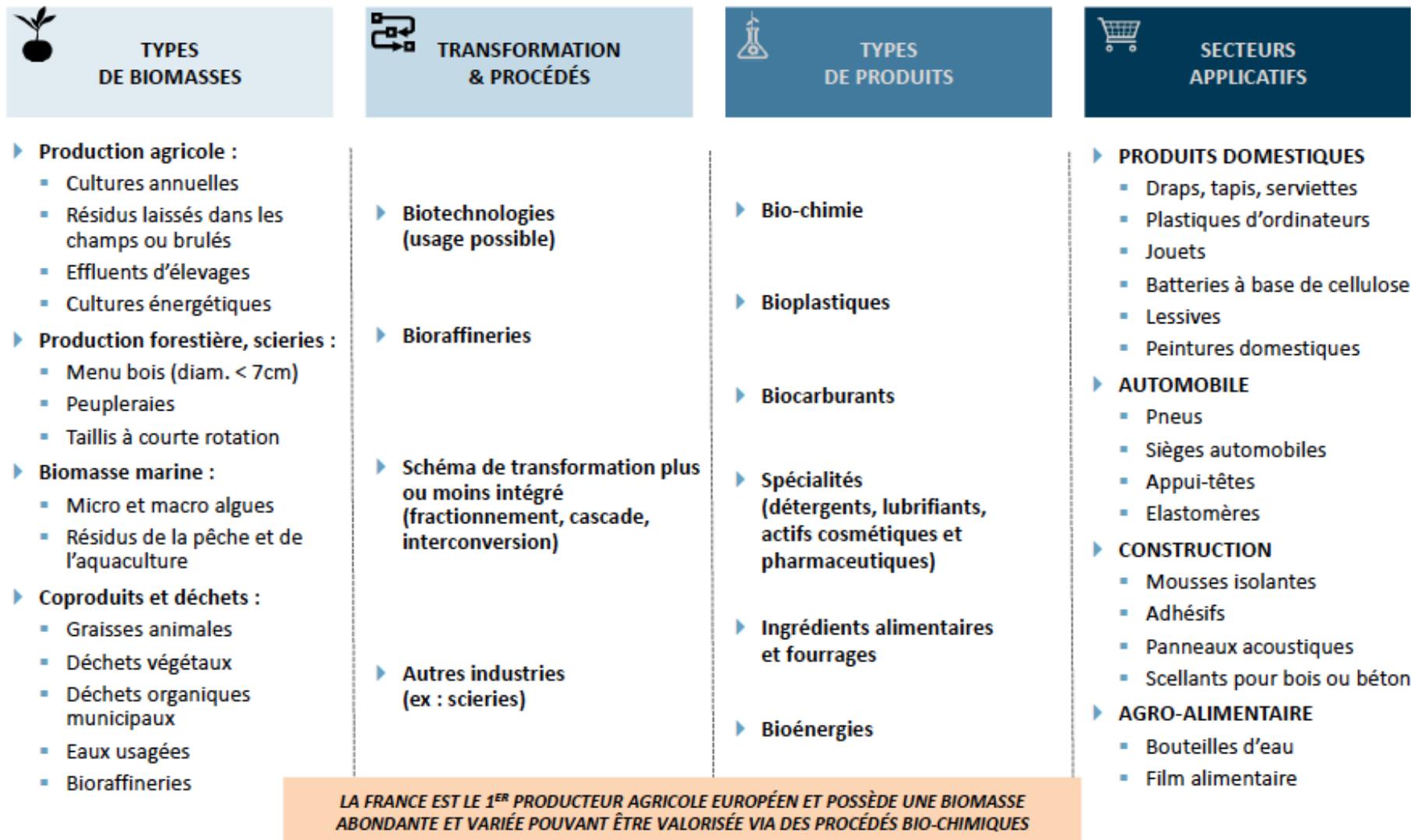
► La chimie organique & la chimie de spécialité représentent ~75% de la chimie Européenne

## L'INDUSTRIE CHIMIQUE EN EUROPE | CHIFFRE D'AFFAIRES PAR PAYS, 2014



# Le terme « biosourcé » désigne une grande diversité de matières premières, de procédés technologiques et de produits

## Chimie du végétal : chaîne de valeur simplifiée



# La France dispose d'atouts significatifs pour un développement de la filière chimie du végétal coexistant avec la chimie de synthèse

Panorama français : chimie du végétal

## CHIMIE DU VÉGÉTAL EN FRANCE | PRODUITS, MARCHÉS, ATOUS

### PRODUITS

- ▶ **Intermédiaires chimiques**
  - Acide succinique, isobutène, isosorbide...
- ▶ **Produits finis**
  - Solvants, adhésifs, encres...
- ▶ **Matériaux polymères**
- ▶ **Spécialités & chimie fine**
  - Arômes, ingrédients cosmétiques...

### MARCHÉS CIBLES

- ▶ **Energie** : biocarburants
- ▶ **Chimie** : cosmétiques, alimentation...

### AVANTAGES RECHERCHÉS

- ▶ **Environnemental** : durabilité, respect de l'environnement
- ▶ **Performance** : apport de nouvelles fonctionnalités

### ▶ LA FRANCE, 1<sup>ER</sup> PAYS AGRICOLE EUROPÉEN

- > 27Mha de Surface Agri. Utile (SAU) ; 16% SAU des EU28
- Colza, tournesol : 1<sup>er</sup> producteur en Europe d'oléagineux, 21% de la production en Europe
- Sucre : 1<sup>er</sup> producteur Européen, 1<sup>er</sup> producteur mondial d'éthanol de betterave

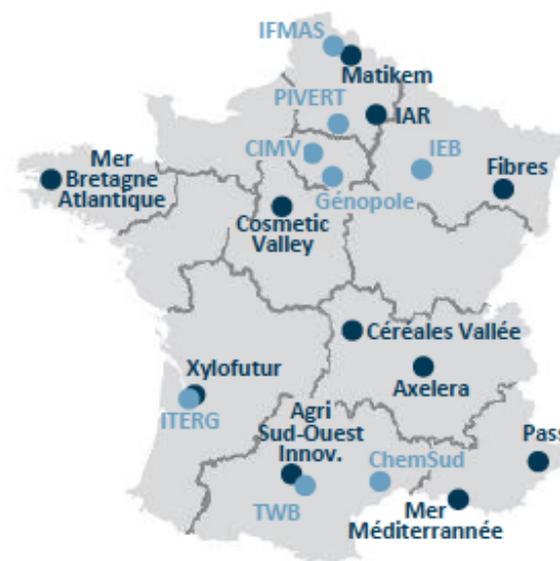
### ▶ DES LEADERS MONDIAUX EN POINTE SUR L'INNOVATION

- Groupe Avril (Oleon) : oléochimie (colza, tournesol, suif, ...), détergents, nouvelle chimie du végétal (acide succinique, butadiène)
- Roquette : polyol (#1 mondial), amidon (#2 EU), maltodextrines (#2 mondial)
- Tereos #1 français (#3 mondial) et Cristal Union #2 européen
- DRT : terpènes et dérivés terpéniques (#2 mondial)

### ▶ 1<sup>ER</sup> PAYS EUROPEEN EN NOMBRE DE START-UPS DÉVELOPPANT DES

**TECHNOLOGIES DE RUPTURE** : Deinove, Global Bioenergies, MetEx, Carbios, Fermentalg

## ACTEURS FRANÇAIS DE LA CHIMIE DU VÉGÉTAL | LOCALISATION



- PÔLE DE COMPÉTITIVITÉ & CLUSTER
- PLATEFORME TECHNOLOGIQUE

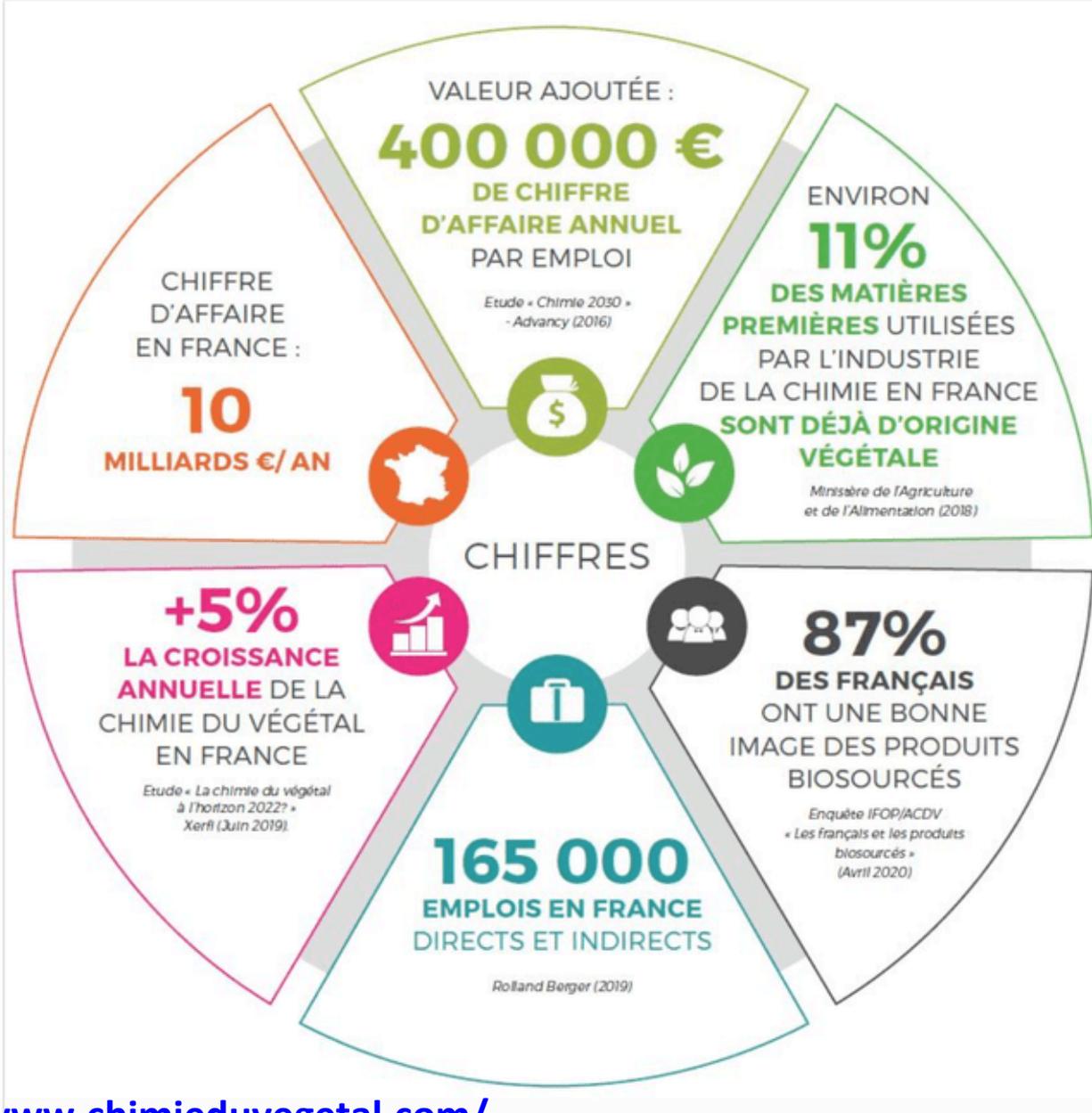
▶ **Le paysage français de la chimie du végétal s'est fortement structuré** autour de pôles de compétences historiques et de nouvelles plateformes technologiques

## Cas US : de nombreux projets de développement de rupture ont été initiés entre des start-up technologiques et de grands groupes partenaires



### Exemples de produits finis biosourcés

START-UP	PRODUIT	TECHNOLOGIE	MARCHÉ APPLICATIF	PARTENAIRE INDUSTRIEL
YULEX	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Gomme à base de squalène biosourcé</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Génétique plante</li> <li>▶ Polymérisation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Vêtements de sports (surf) Haut de Gamme</li> </ul>	
FORD R&D & COVESTRO	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Mousse de polyuréthane base soja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Formulation, nouvelle méthode de synthèse pour le polyol de soja</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Siège automobile, siège pour enfants, matelas</li> </ul>	
GTC, INDIA GLYCOLS	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ PET 100% à base de sucre de canne</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Synthèse de sucre de canne vers PET : Ethanol-Oxide d'éthylène-BioMEG (30%)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Bouteilles en plastique</li> </ul>	
VIRENT, GEVO, AVANTIUM		<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Séparation et purification du paraxylène : Bio PTA (70%)</li> </ul>		
PENFORD	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Adhésifs à base d'amidon de maïs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Nouvelle formulation élaborée à partir d'un polymère modifié de l'amidon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Cartes à jouer</li> </ul>	
PENFORD	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Biopolymère cationique à partir d'un polymère modifié de l'amidon</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Nouvelle formulation</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Shampoings, produits de beauté, gels douche...</li> </ul>	



<https://www.chimieduvegetal.com/>

<https://www.usinenouvelle.com/article/made-in-france-voici-la-carte-des-310-sites-industriels-et-laboratoire>

# La chimie biosourcée : une vieille histoire

# Le RILSAN by ARKEMA



<https://new.societechimiquedefrance.fr/produits/rilsan/>

<https://www.franceagrimer.fr/content/download/21103/document/05> - Exposé Arkema.pdf

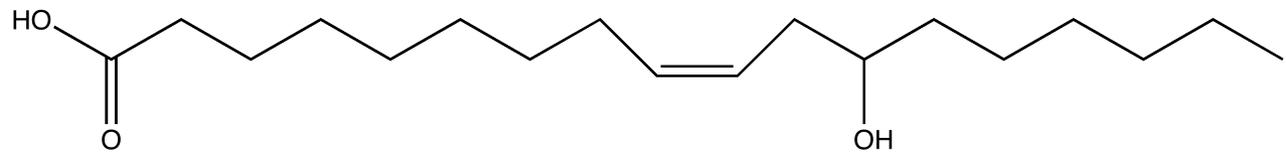
<http://academie-technologies-prod.s3.amazonaws.com/2016/12/13/09/04/55/571/Rilsan.pdf>



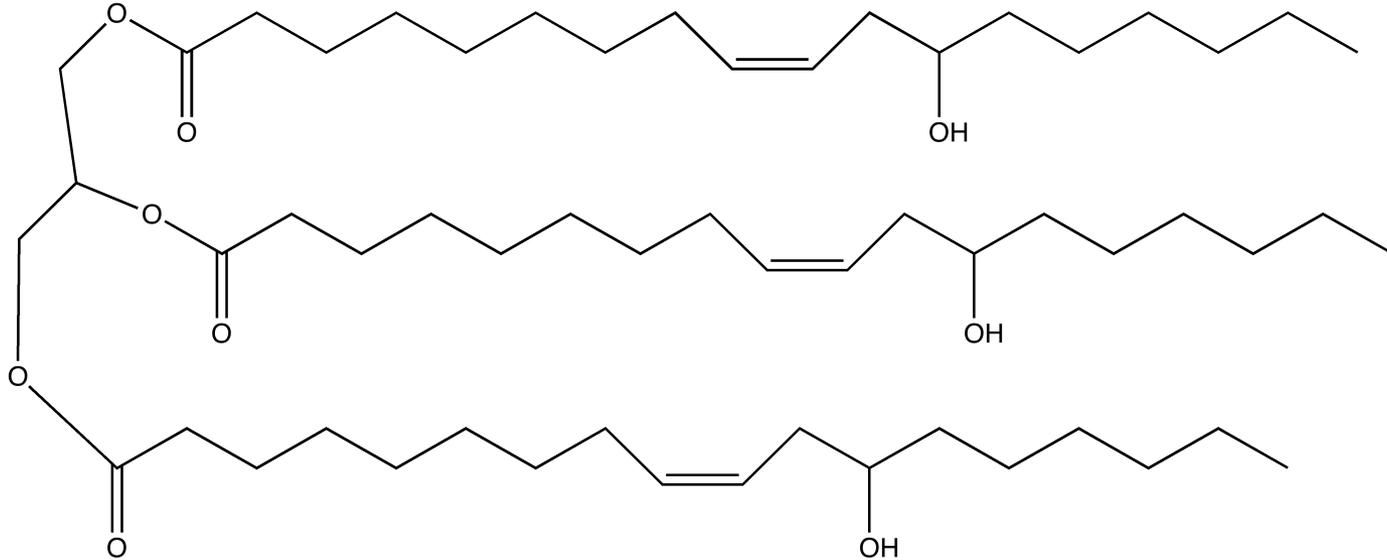
## Huile de ricin



- Acide palmitique
- Acide oléique
- Acide linoléique
- Acide stéarique
- Acide ricinoléique

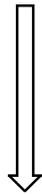


# Trans-éstérification

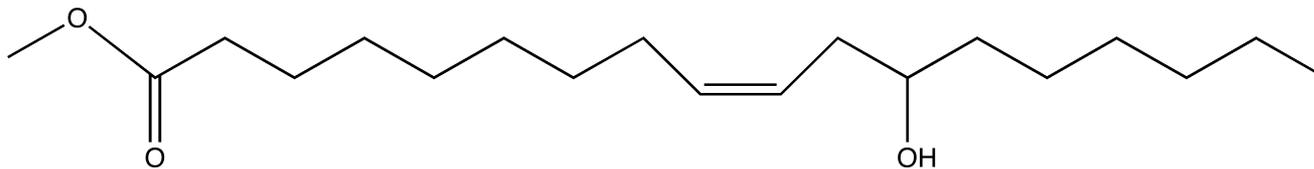


trans-éstérification

MeOH

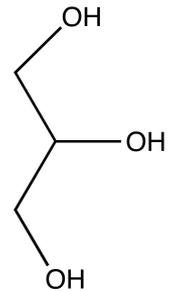


3

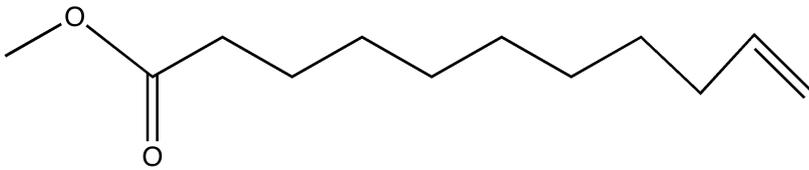
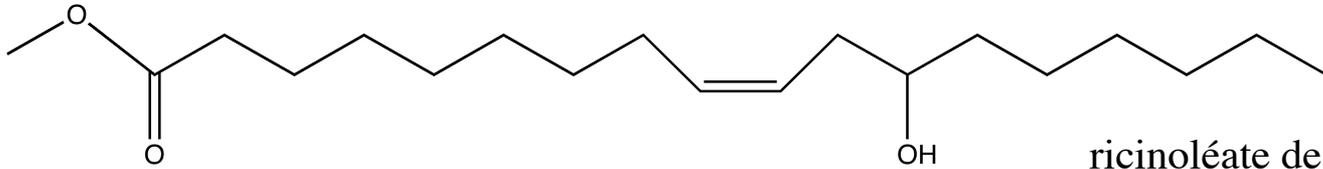


ricinoléale de méthyle

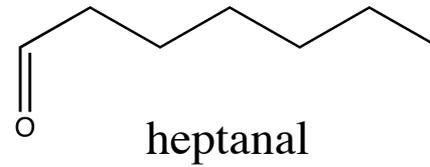
+



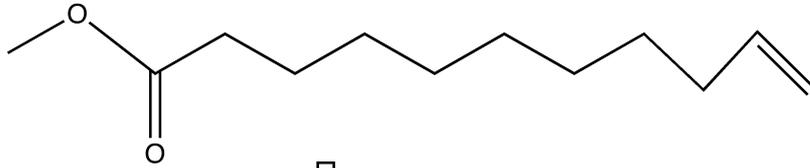
# Craquage thermique



+



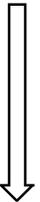
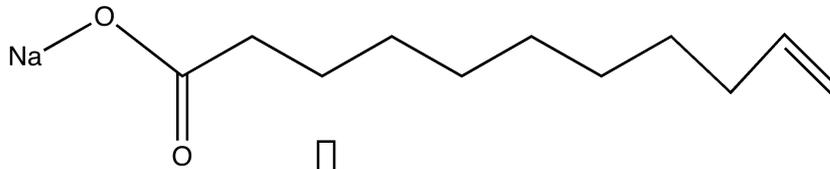
# Hydrolyse



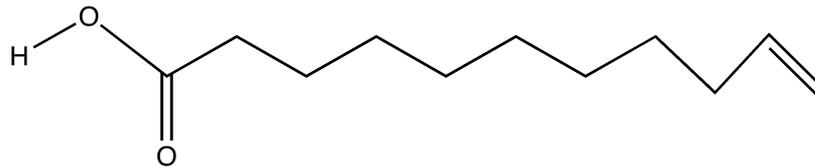
undécylénate de méthyle



NaOH

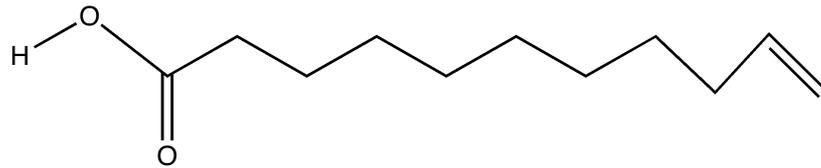


H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

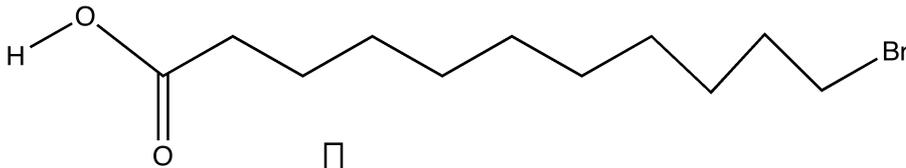
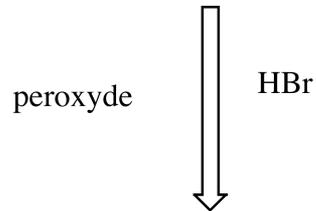


acide undécylénique

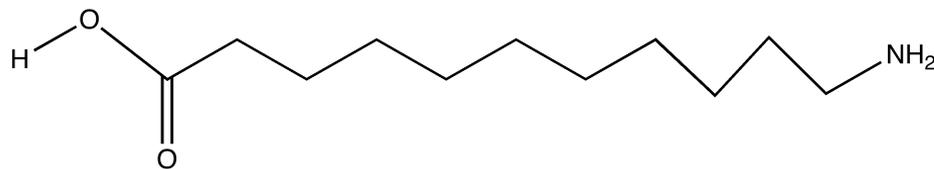
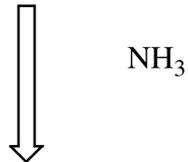
# Les dernières étapes



acide undécylénique

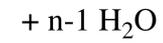
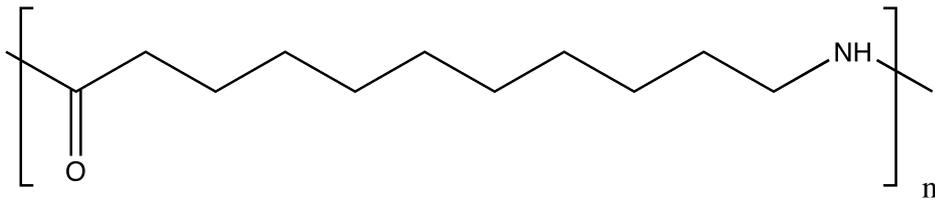
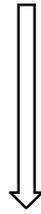
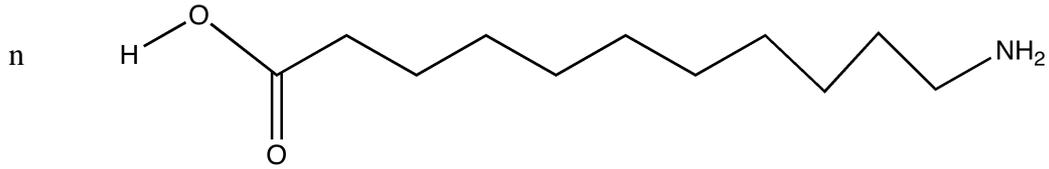


acide 11-bromoundécanoïque



acide 11-aminoundécanoïque

# Le rilsan

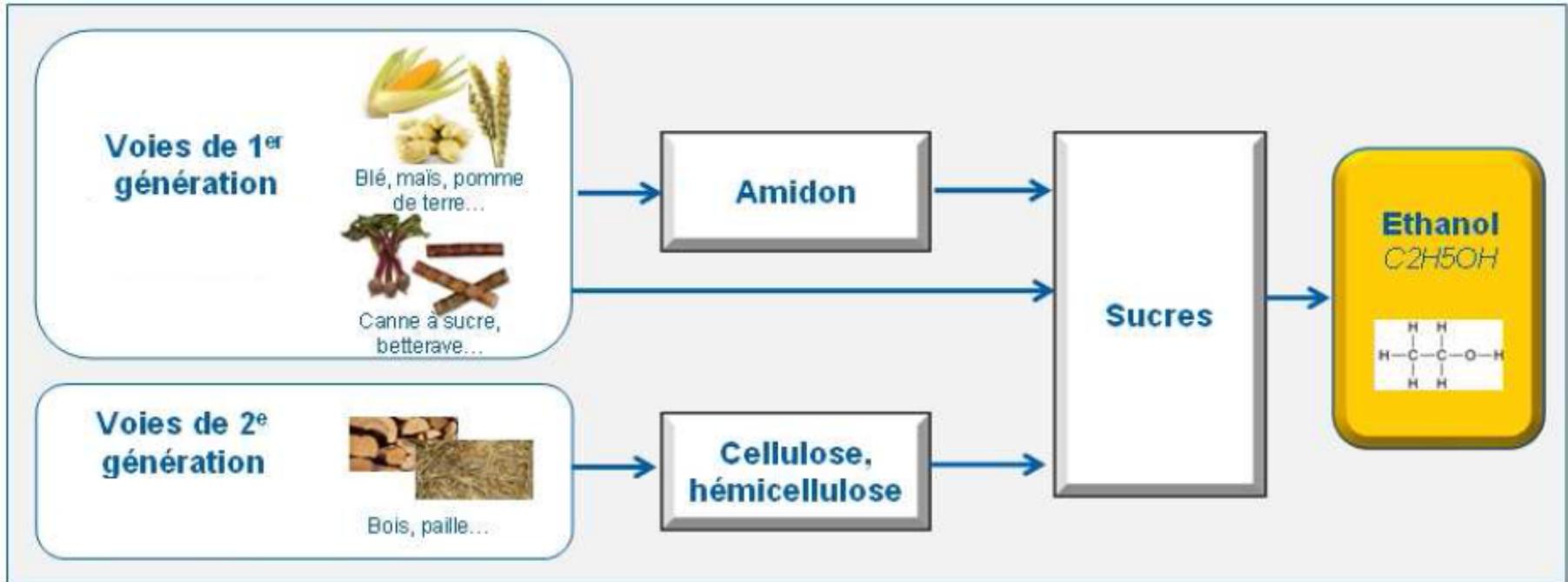


# Exemples de molécules plateformes

- L'éthanol
- Le glycérol
- Le linalol
- Le furfural

# L'éthanol

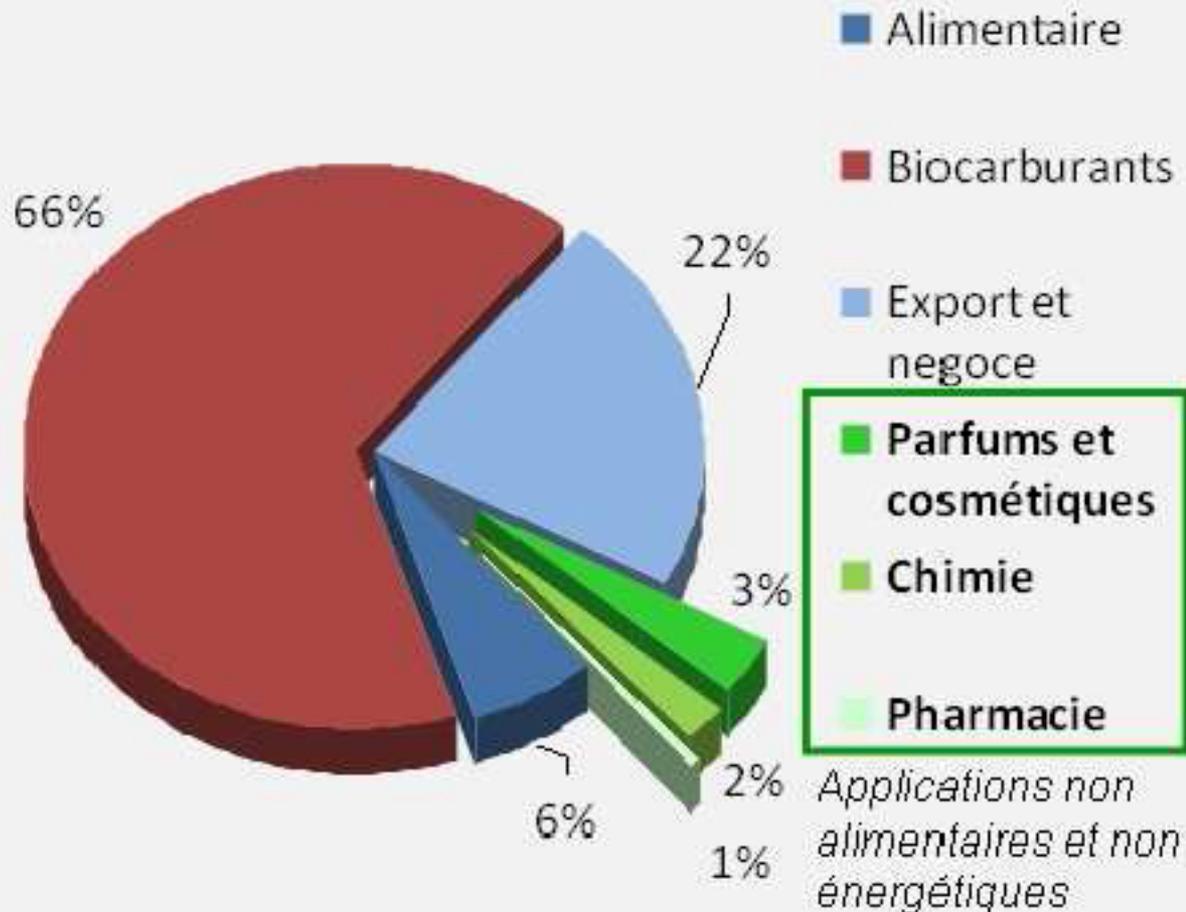
## Voies d'obtention de l'éthanol à partir de biomasse



Source : ALCIMED, *Etude portant sur la valorisation non-alimentaire et non-énergétique de la biomasse*, juillet 2012

[https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/24903/document/Chimie-vegetal\\_V2.pdf?version=5](https://www.franceagrimer.fr/fam/content/download/24903/document/Chimie-vegetal_V2.pdf?version=5)

## Utilisations de l'éthanol biosourcé en France en 2011 (Production : 17,6 Mhl)



## Exemple 2 : le glycérol



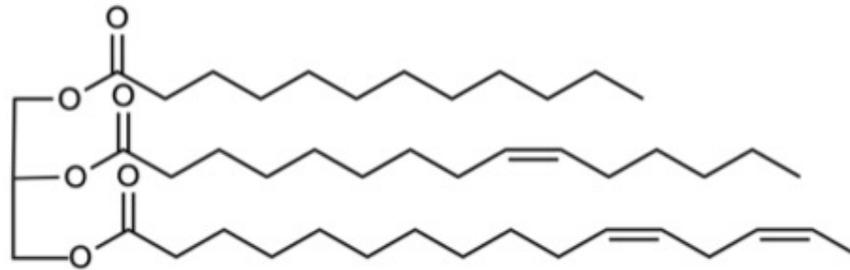
Extraction  
des huiles



Conversion chimique  
Méthanol / Catalyseur



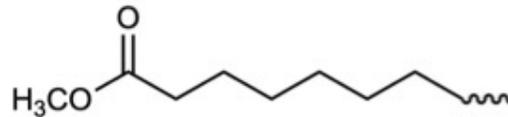
**(Biodiesel)**



CH<sub>3</sub>OH  
Catalyseur

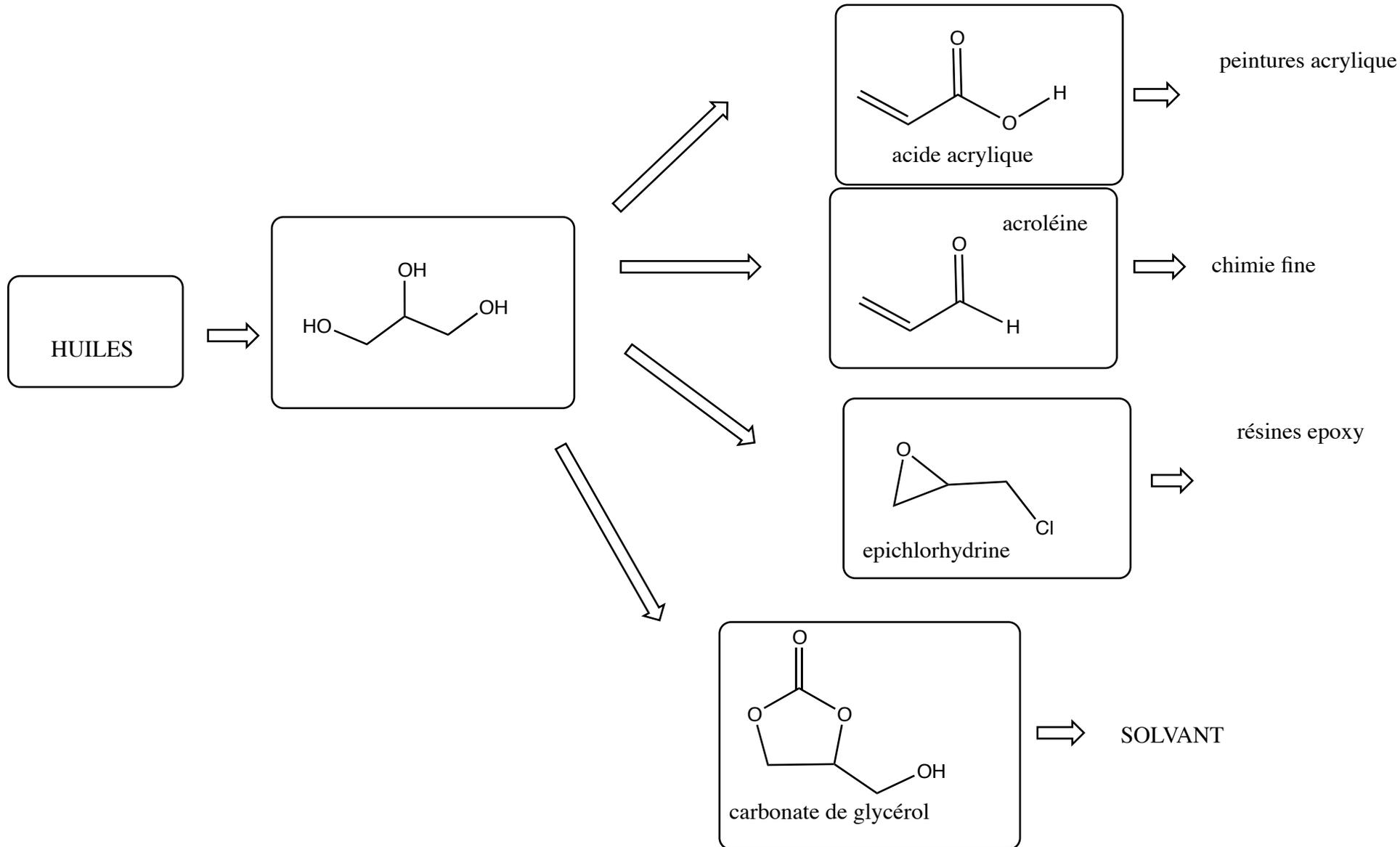
Glycérol

+

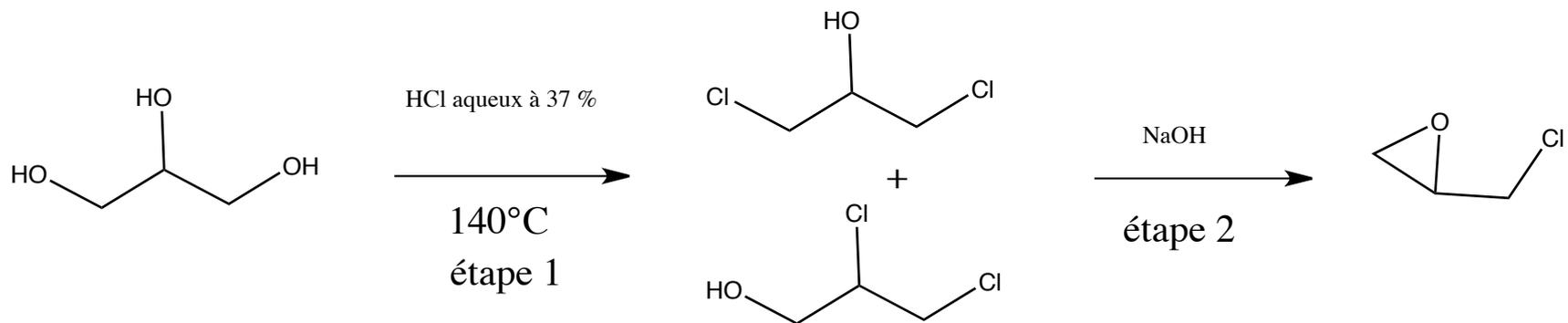


FAME (Fatty Acid Methyl Esters)

# Valorisation du glycérol



# Du glycérol à l'épichlorhydrine

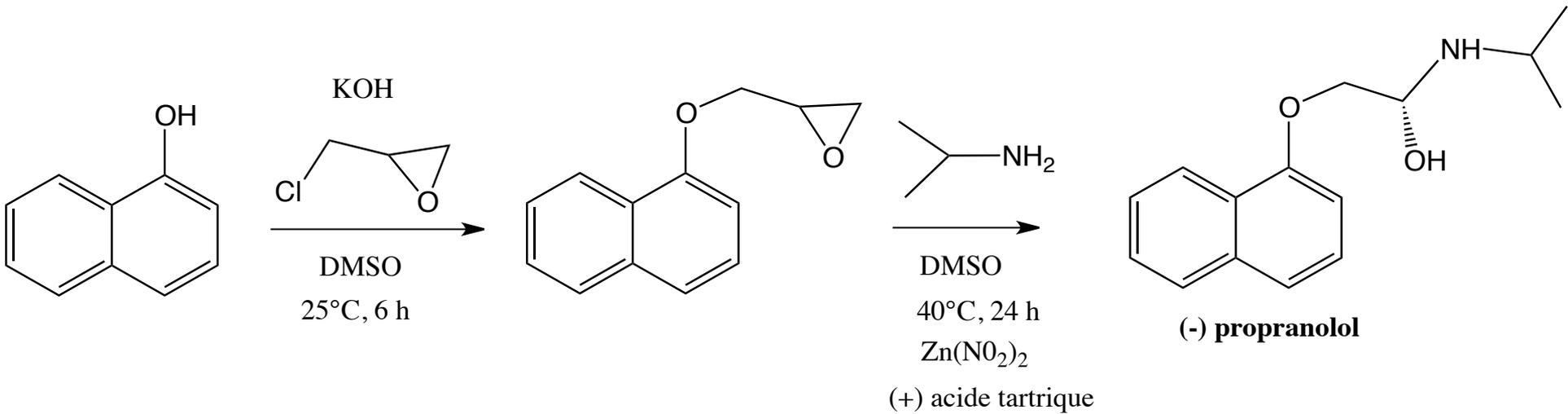


SOLVAY  
100 000 t/an d'ECH biosourcé

Rdt = 90 % par rapport au glycérol

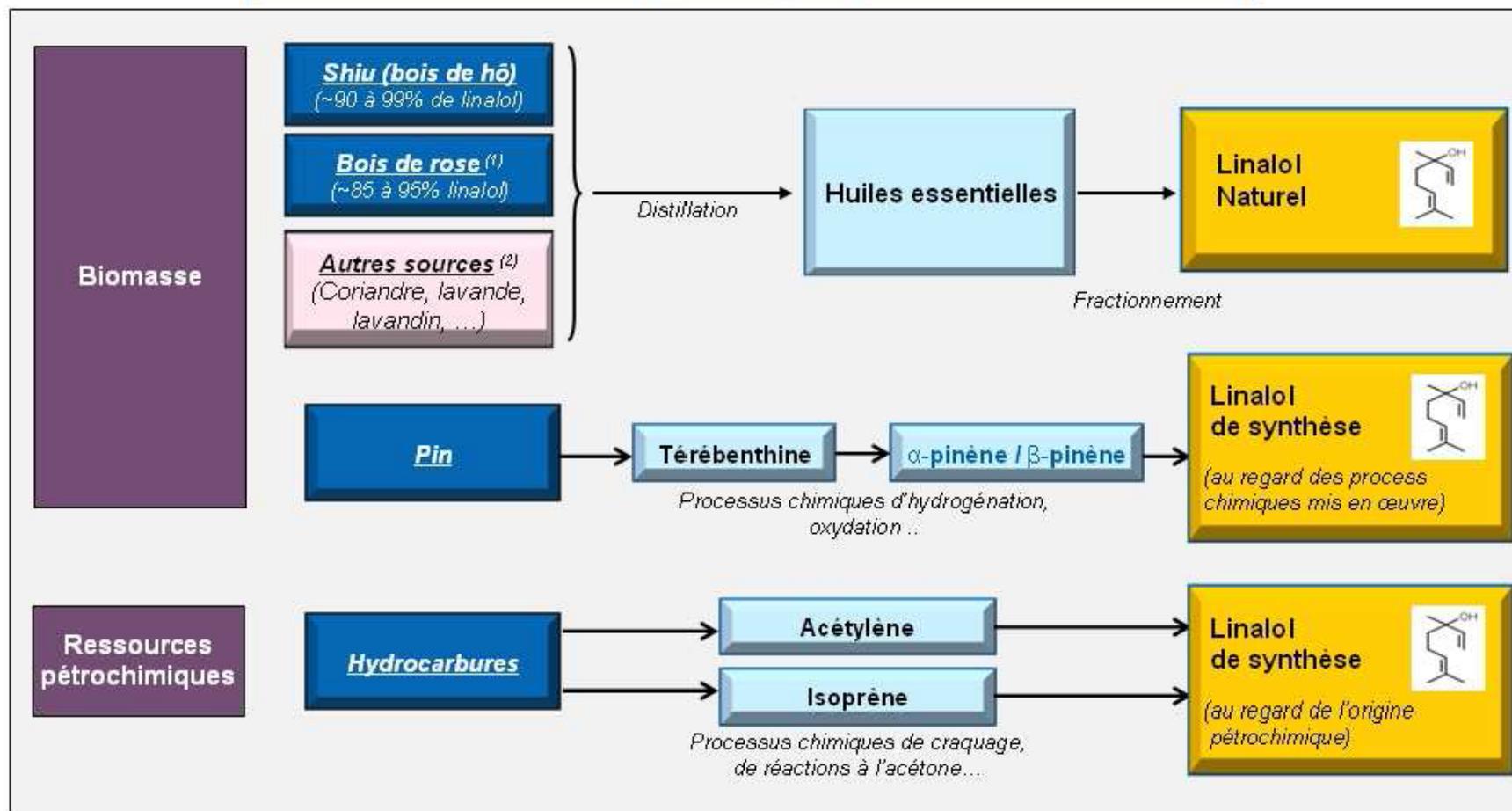
<https://www.formule-verte.com/epichlorhydrine-biosourcee-technipfmc-met-la-main-sur-une-technologie-de-solvay/>

# Synthèse du propranolol

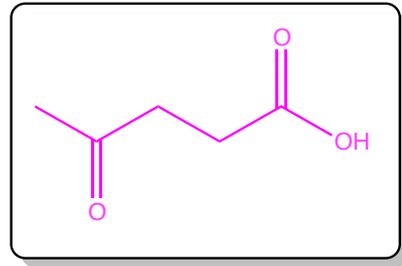


# Autre exemple : le linalol

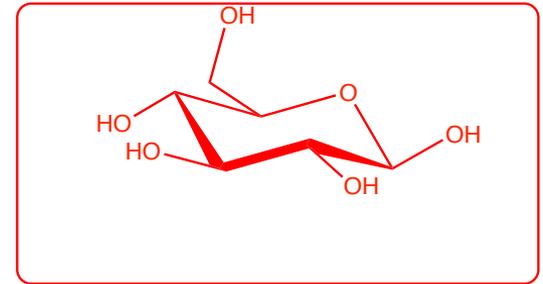
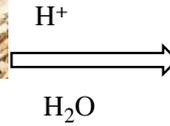
## Présentation schématique des principales voies d'obtention



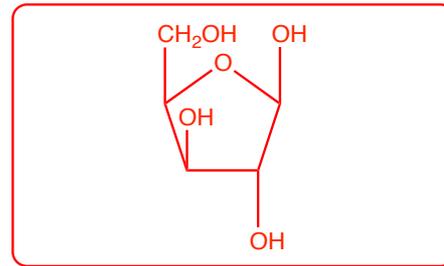
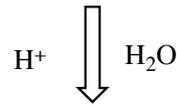
# LE FURFURAL ET SES DÉRIVÉS



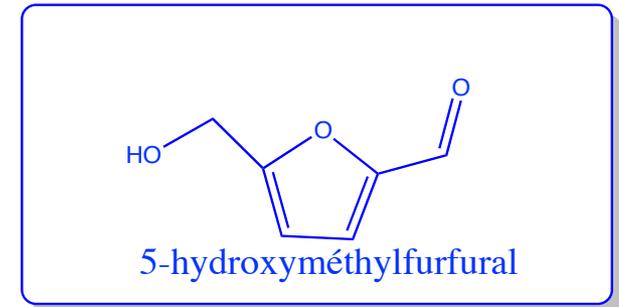
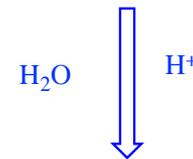
acide levulinique



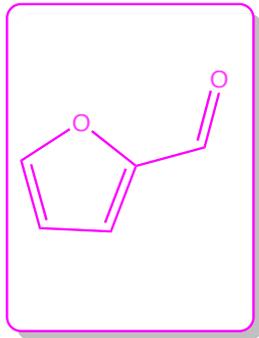
glucose



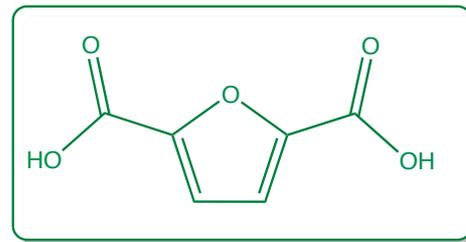
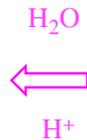
xylose



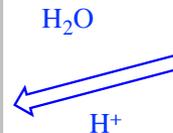
HMF



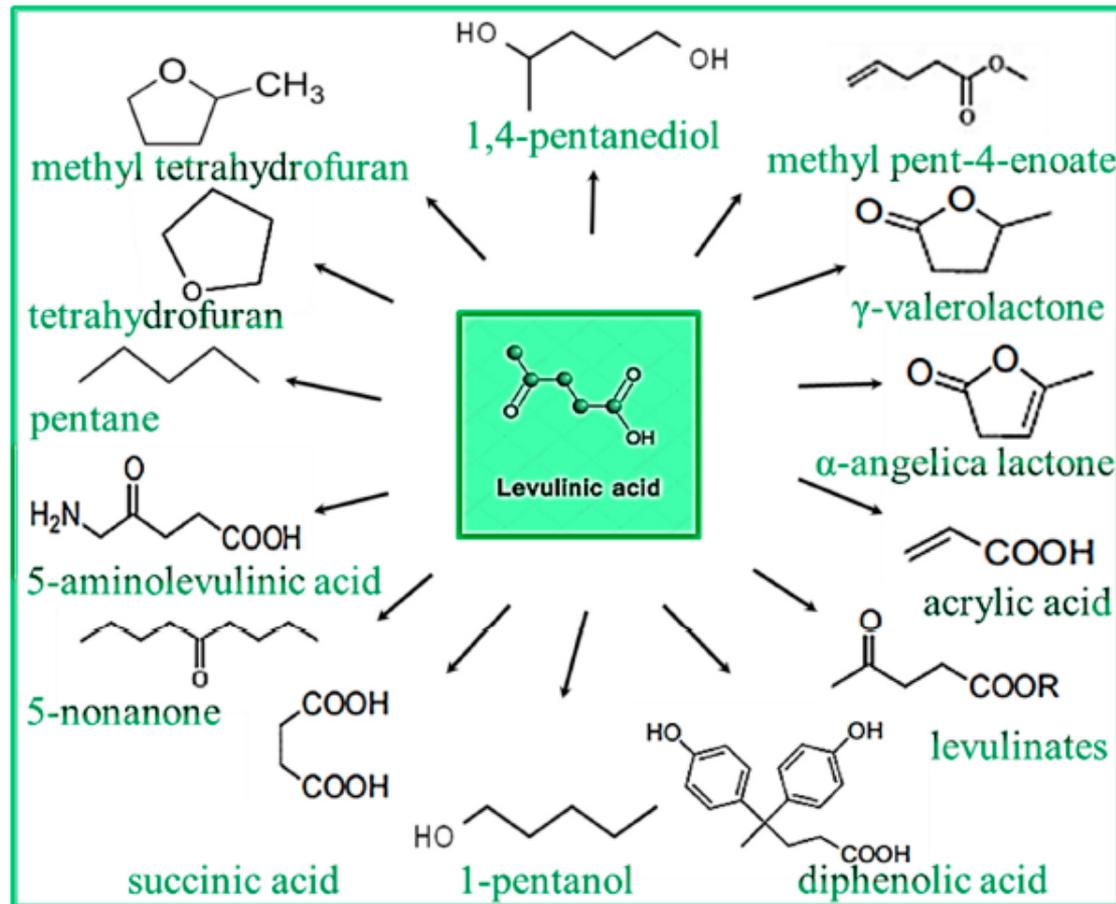
Furfural



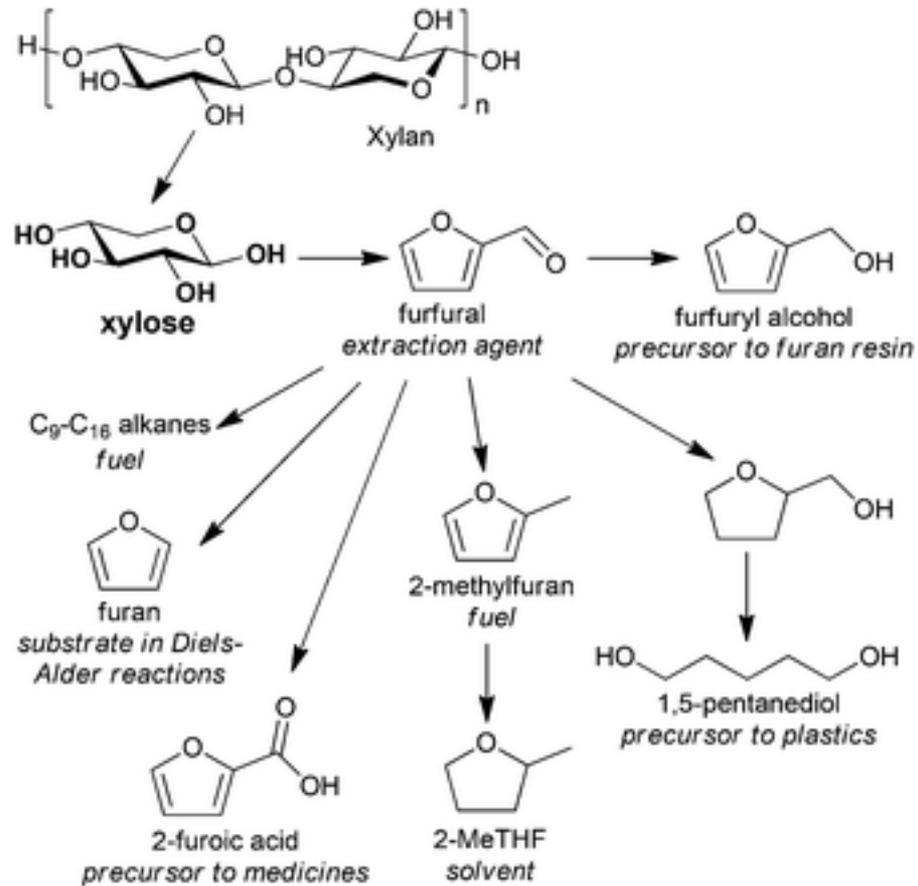
Acide furane-2,5-dicarboxylique



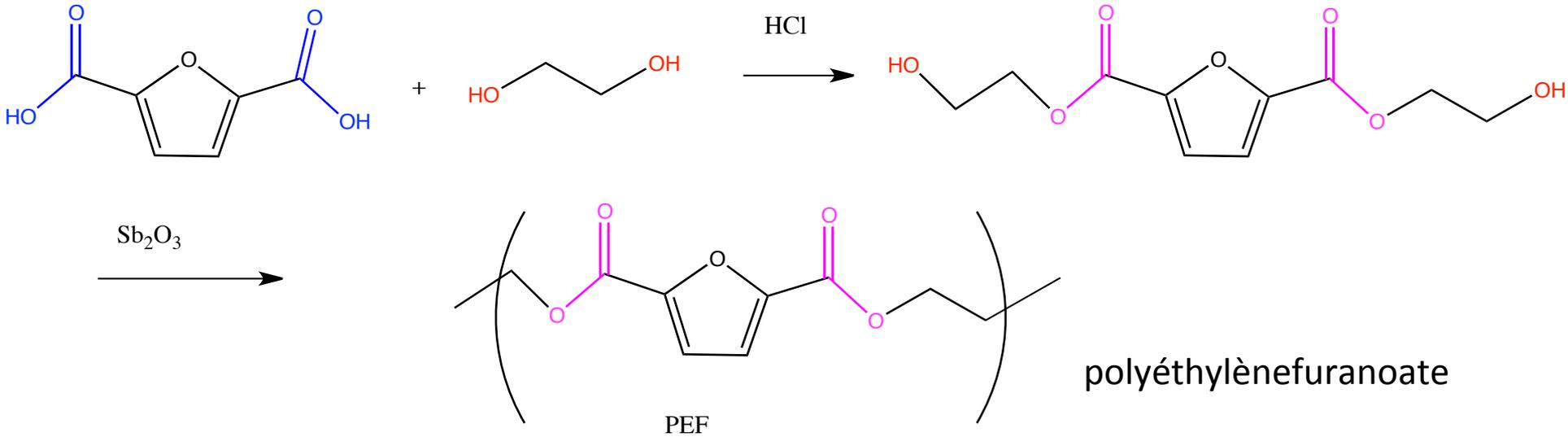
# UTILISATION DE ACIDE LÉVULINIQUE



# UTILISATION DU FURFURAL



# UTILISATION DE L'ACIDE FURANE- 2,5-DICARBOXYLIQUE



Gert-Jan Gruter

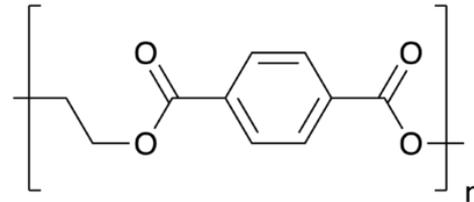
[https://www.epo.org/news-events/events/european-inventor/finalists/2017/gruter\\_fr.html](https://www.epo.org/news-events/events/european-inventor/finalists/2017/gruter_fr.html)

<https://www.citeo.com/le-mag/le-pef-une-nouvelle-resine-plastique-prometteuse/>

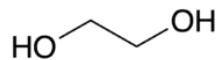
# Un concurrent du PET



**PET**



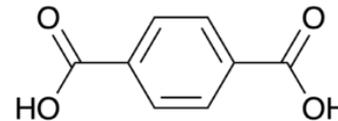
Polytéréphtalate d'éthylène



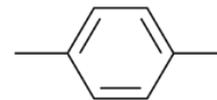
Ethylène glycol



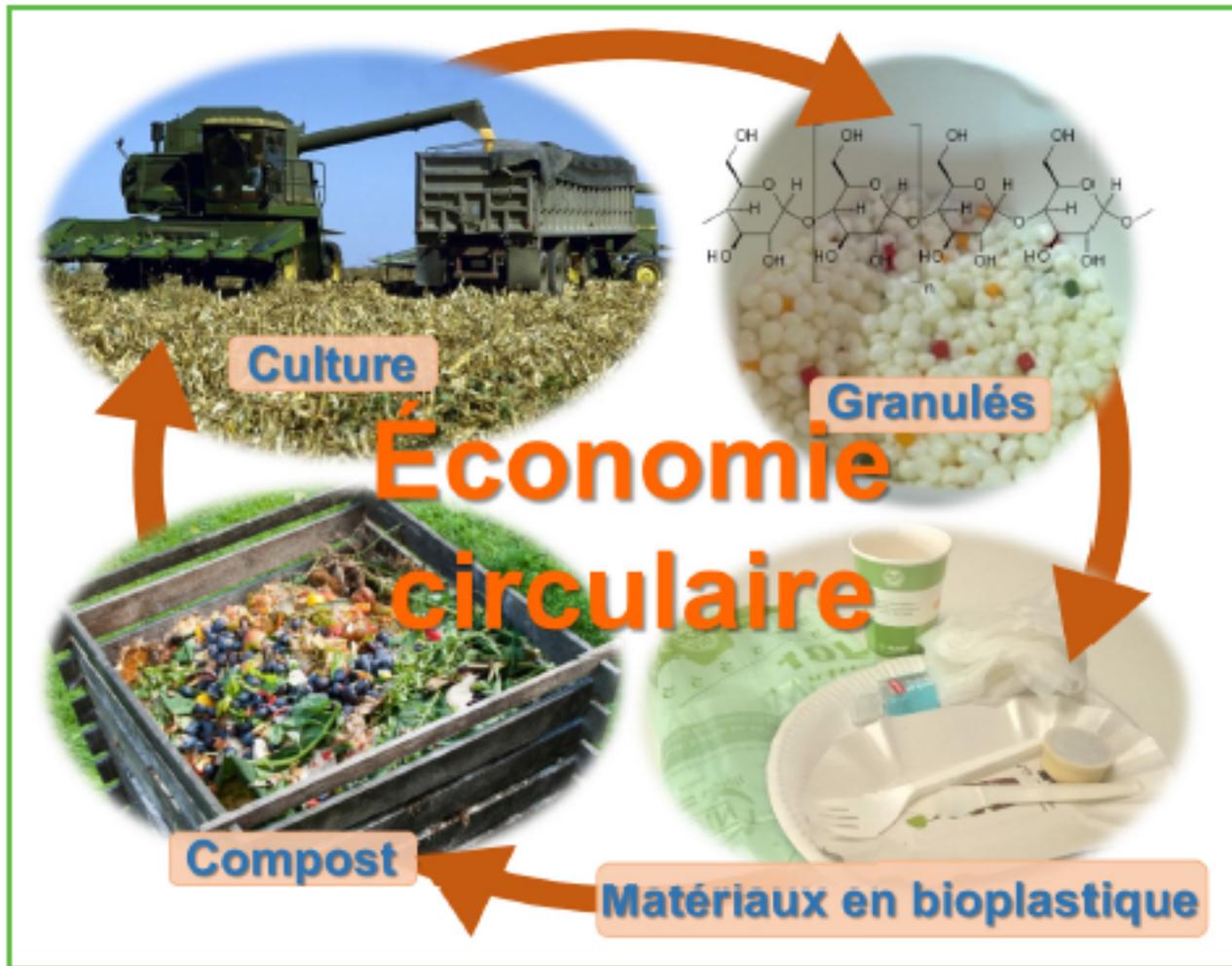
Ethylène



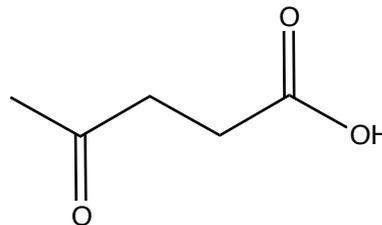
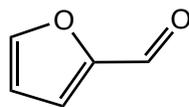
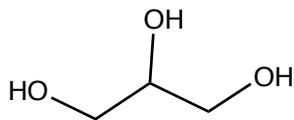
Acide téréphtalique



*p*-xylène



# Des TP/Des projets avec les molécules plateformes



# Un projet

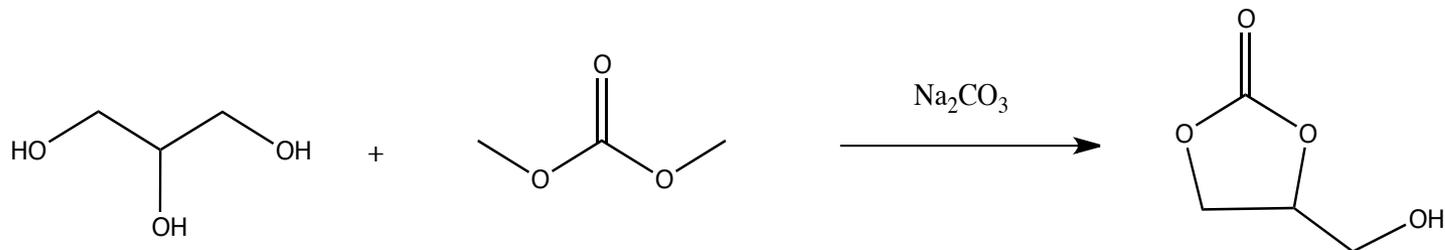
## BTS MC 2021 –lycée Jean Perrin

- Biodiesel à partir d'huiles usagées
- - utilisation comparée de plusieurs huiles
- - indices d'acide de ces huiles
- - utilisation de différents catalyseurs
- -comparaison avec une huile de friture usagée
- - mise à l'échelle
- - indices de cétane

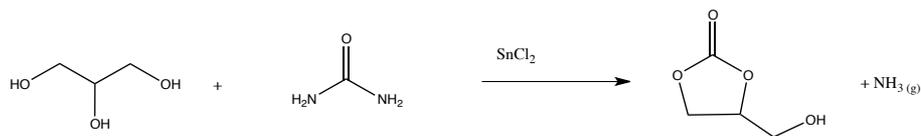
[dx.doi.org/10.1021/ed400210r](https://doi.org/10.1021/ed400210r) | J. Chem. Educ. 2013, 90, 1362–1364

[http://biblio.univ-antananarivo.mg/pdfs/mohamedMoussa\\_CH\\_MAST2\\_17.pdf](http://biblio.univ-antananarivo.mg/pdfs/mohamedMoussa_CH_MAST2_17.pdf)

# Utilisation du glycérol



*Recent progress in synthesis of glycerol carbonate*  
*Frontiers in Chemistry 2019, 7, pp308*



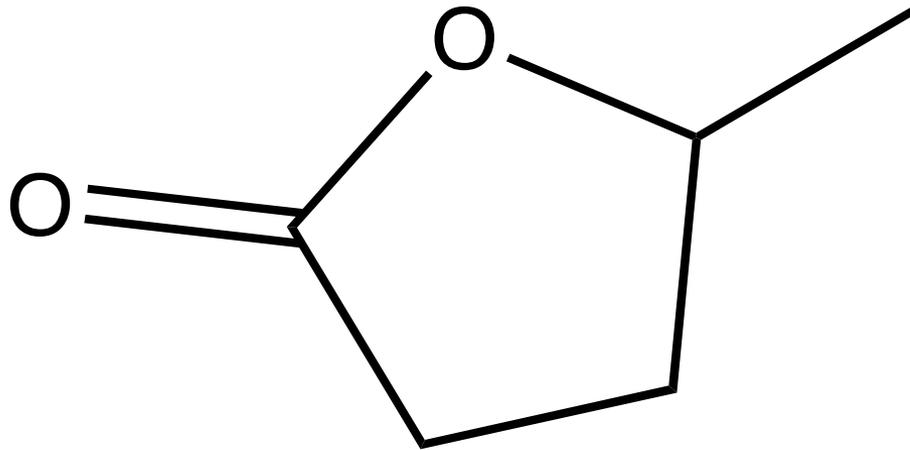
*Royal Society of chemistry*  
*New.J.chem. 2019, 43, 3698-3706*

Conclusion : mélange complexes et manip non adaptées pour nos étudiants

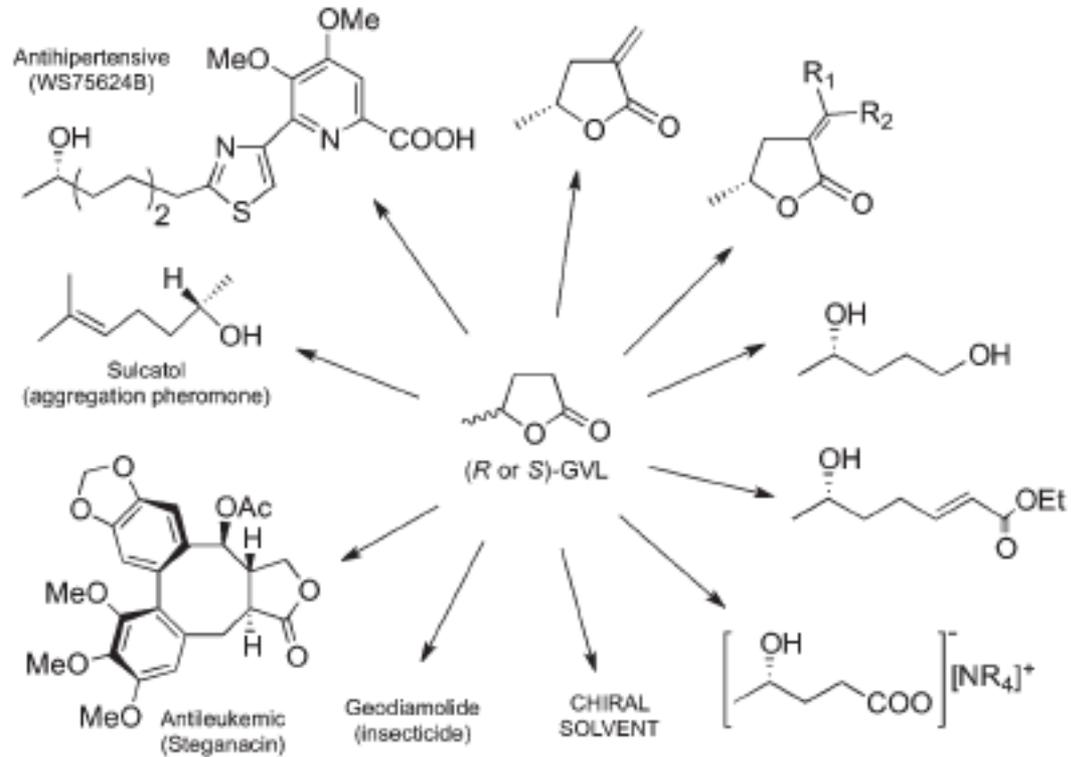
# Synthèse d'une gamma valérolactone à partir de l'acide lévulinique

Stage MC2 2022 « covid situation »  
Lycée Jean Perrin

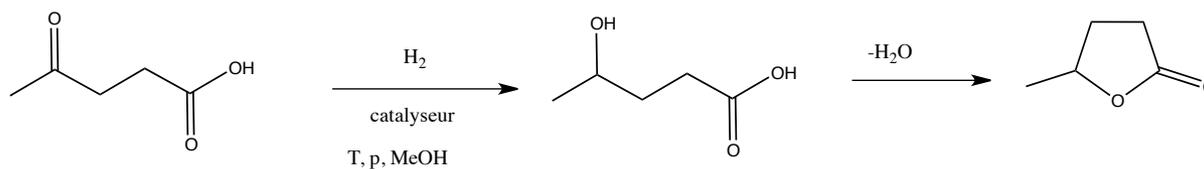
la  $\gamma$ -valérolactone



# utilisation

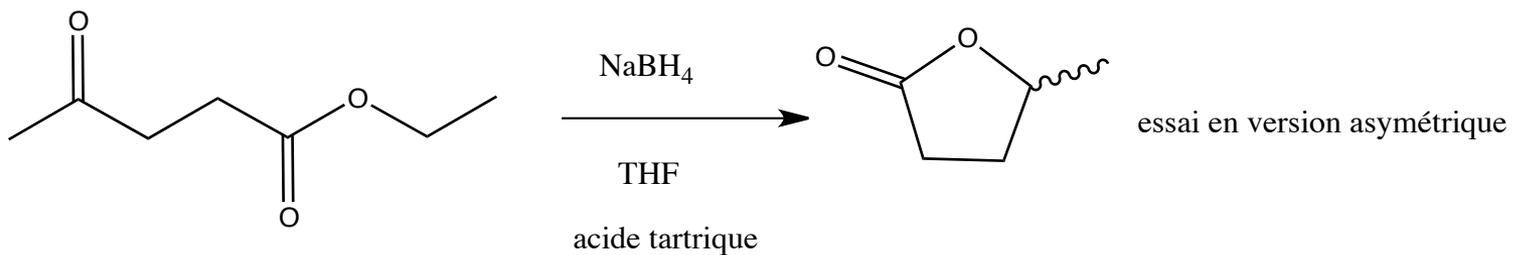
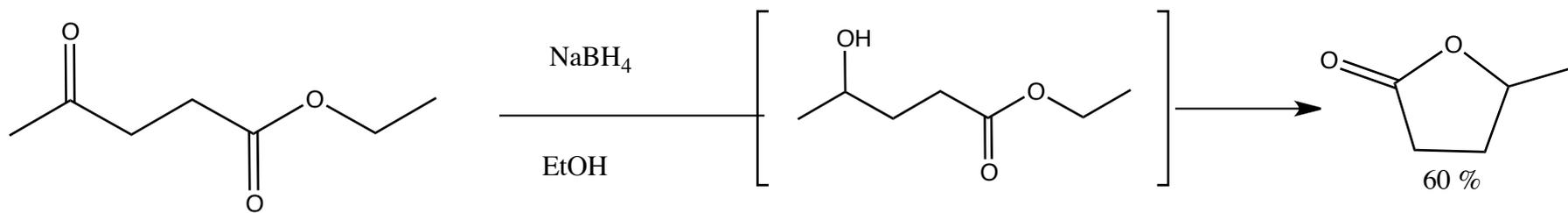
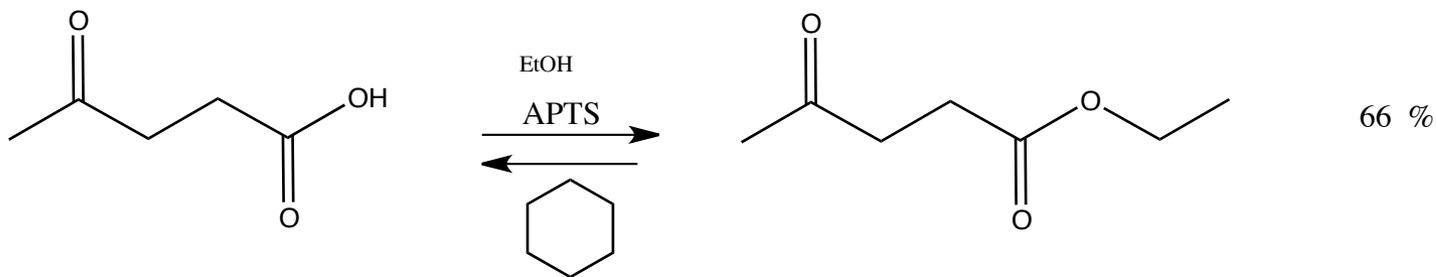


# De l'acide lévulinique à la $\gamma$ valérolactone

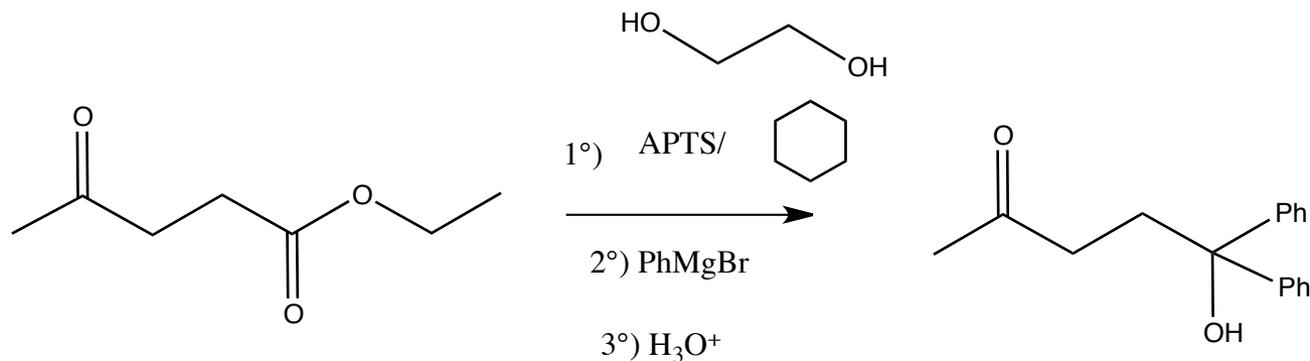
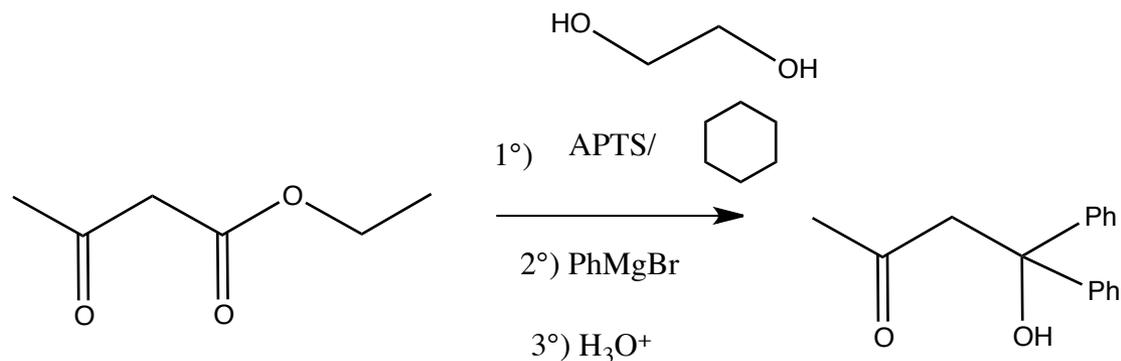


This journal is © The Royal Society of Chemistry 2015 Green Chem., 2015, 17, 5189–5195 | 5195

# Synthèse directe de la $\gamma$ valérolactone à partir de l'acide lévulinique



# Autres réaction avec le lévulinate d'éthyle



This experiment is modeled after two experiments in the *J. Chem. Educ.* 50 (1973): 216-271 by D.R. Paulson, A.L. Hartwig, and G.F. Moran, *ibid*, 57 (1980): 751 by D.E.A. Rivett. Modifications by Dr. M. R Baar with help from Kristin Wustholz, *J. Chem. Educ.* 82 (2005): 1057-1058.

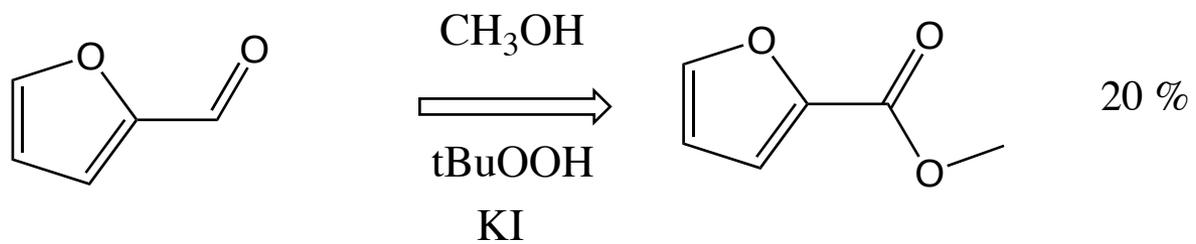
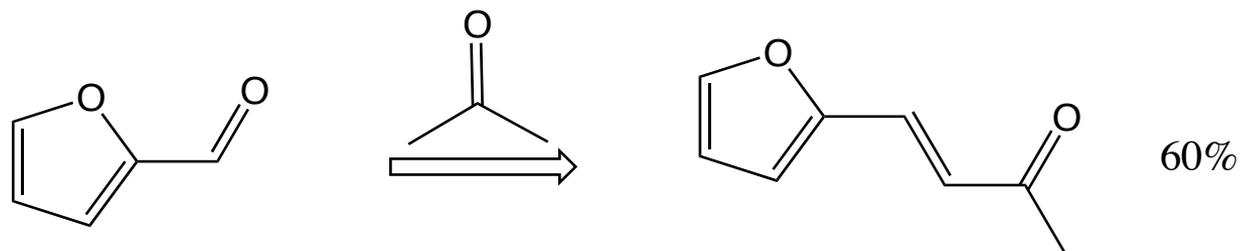
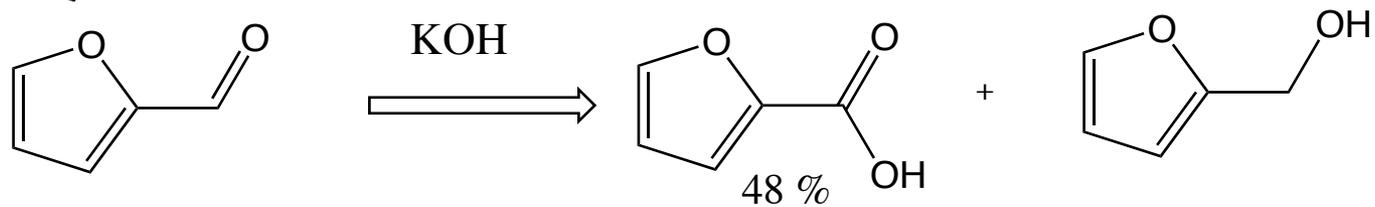
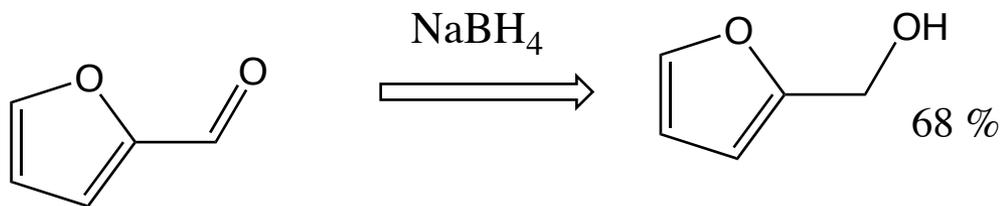
<https://prepchem.com/ethyl-levulinateethyleneketal>

# Le furfural

- Adapter les réactions du benzaldéhyde avec le furfural :

Exemples :

- Réduction en alcool par  $\text{NaBH}_4$
- Réaction de Cannizzaro
- Réaction de condensation avec une cétone
- Réaction d'estérification one pot



# liens

- <https://jcmarot.files.wordpress.com/2021/05/furfural.pdf>

réduction d'un aldéhyde ou d'une cétone avec le système :  $\text{NaBH}_4 / \text{CH}_3\text{CN} / (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$   
S.Afr.J.Chem. 2012, 65, 91-97

Réaction de Cannizzaro sur le furfural

Organic synthesis 1926, 6, 44

Condensation avec la propanone

Estérification avec le système :  $\text{KI} / \text{tBuOOH} / \text{MeOH}$

[https://oatao.univ-toulouse.fr/12278/1/bergez\\_lacoste.pdf](https://oatao.univ-toulouse.fr/12278/1/bergez_lacoste.pdf)