

## Catalyseurs associant un métal noble et un métal oxophile pour la coupure des liaisons C-O

### Nécessité de catalyseurs sélectifs envers la coupure des liaisons C-O

De nombreuses matières premières peuvent être obtenues *via* déconstruction et dépolymérisation, par voie biologique ou chimique, des constituants lignocellulosiques de la biomasse. Des évaluations de technologies et marchés ont souligné l'intérêt notamment des polyols, des dérivés furaniques et des acides [1]. Ces molécules plateformes peuvent ensuite être transformées par voie catalytique en produits déjà disponibles sur le marché ou nouveaux, à haute valeur ajoutée. Pour ce faire, il est important d'abaisser le rapport Oxygène/Carbone de ces substrats. Certains exemples représentatifs sont abordés ci-après (*figure 1*).

Dans cet objectif, l'hydrogénolyse sélective des liaisons C-O est une réaction-clé afin de préserver l'intégrité de la chaîne carbonée de ces substrats multi-oxygénés, tout en diminuant leur nombre d'atomes d'oxygène. Ces transformations nécessitent préférentiellement des catalyseurs hétérogènes limitant les réactions concurrentes, telle que la coupure des liaisons C-C. Une large gamme de systèmes bimétalliques supportés (M-Ox, *figure 2*) a été étudiée et la formulation optimale du catalyseur dépend principalement du substrat [2].

Les réactions sont généralement menées en réacteur fermé ou continu et à des températures variables comprises entre 40 et 240 °C. La plupart des études ont été réalisées sous pression de H<sub>2</sub> (10-150 bar), mais il a aussi été montré que l'hydrogénation par transfert catalytique (en utilisant l'éthanol, l'isopropanol ou l'acide formique comme source d'hydrogène) est une alternative prometteuse. À noter que la conversion des molécules biosourcées se fait généralement en phase aqueuse ce qui introduit des contraintes supplémentaires pour la conception de ces matériaux catalytiques par rapport à leur stabilité hydrothermale dans l'eau liquide.

### Pourquoi des catalyseurs bimétalliques ?

Ces catalyseurs possèdent des sites actifs métalliques pour l'adsorption et la dissociation de H<sub>2</sub> ; ces sites proviennent habituellement d'un métal noble (M = Rh, Ir, Pt, Pd, Ru) à un degré d'oxydation proche de zéro, même si des métaux non nobles ont aussi conduit à des résultats intéressants (par ex. : Ni, Cu). De nombreuses études ont montré que la présence d'un deuxième métal de transition avec un caractère oxophile (Ox) augmentait fortement l'activité du catalyseur

et limitait les coupures des liaisons C-C [2]. L'oxophilie d'un métal est liée à l'enthalpie de dissociation de la liaison métal-oxygène, laquelle dépend notamment de l'électronégativité du métal. Cette affinité pour l'oxygène est plus forte pour les métaux de faible électronégativité, situés à gauche du tableau périodique (groupes 5, 6 et 7) [3]. Re, W et Mo sont souvent utilisés et, dans une moindre mesure, V, Nb et Pr. Ces seconds métaux sont présents sous forme d'oxydes avec des degrés d'oxydation variables en fonction du mode de préparation. Il a été proposé que les sites liés à ces métaux oxophiles soient impliqués dans l'adsorption du substrat *via* des groupes -OH à proximité des liaisons à cliver (en rouge, *figure 1*). Ces systèmes sont les plus efficaces lorsque les deux métaux impliqués sont sous la forme de nanoparticules (< 5 nm) en contact étroit. De plus, les quantités de chacun des métaux, mais aussi leur ratio, impactent fortement les performances catalytiques. Noter que l'amélioration des performances de catalyseurs monométalliques nobles par l'ajout d'un métal oxophile est aussi connue pour certaines réactions d'hydrogénation ou d'oxydation sélectives.

Le choix du support est effectué sur la base de ses propriétés intrinsèques permettant une bonne dispersion des espèces métalliques et, dans le cas particulier de la transformation des substrats biosourcés, en tenant compte de sa stabilité hydrothermale. Les solides les plus largement utilisés sont notamment des supports carbonés (charbon actif, nanotube, graphite...) et des supports oxydes (ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, aluminosilicates...). La nature du support et le degré d'oxydation du métal Ox impactent l'acidité du solide, ce qui joue un rôle important sur la sélectivité de la réaction, suivant les produits ciblés. Ces catalyseurs bimétalliques ont été étudiés pour l'hydrogénolyse sélective des liaisons C-O d'un grand nombre de substrats [4].

### Conversion de polyols avec des chaînes de 3 à 6 atomes de carbone

Le glycérol (C3) peut être obtenu comme sous-produit lors de la production de biodiesel. Son hydrogénolyse (réaction (a), *figure 1*) a été intensivement étudiée et de nombreuses revues et livres existent sur ce sujet [5]. Les produits visés sont principalement les 1,2-propanediol et 1,3-propanediol. Alors que des catalyseurs à base de Cu supportés sur des oxydes de zinc ont permis d'atteindre de bons rendements en 1,2-propanediol (> 80 %), la synthèse sélective du 1,3-propanediol est beaucoup plus difficile (*figure 1 a*) et nécessite des catalyseurs bimétalliques [6]. À ce jour, le système Pt-WO<sub>x</sub>/AlOOH présente une des meilleures performances avec un rendement de 66 % en 1,3-propanediol à conversion complète (50 bar, 180 °C, 0,1 g de catalyseur pour 0,1 g de substrat) [7]. Cette sélectivité prononcée envers le 1,3-propanediol est expliquée par une interaction forte du métal oxophile avec les groupements -OH primaires du substrat. L'érythritol (C4), le xylitol (C5), le sorbitol (C6) sont d'autres polyols qu'il est intéressant de valoriser. Le premier est produit industriellement par fermentation de sucres tels que le glucose, les deux autres sont obtenus à grande échelle par hydrogénation catalytique du xylose et du glucose, respectivement. Ils sont également des intermédiaires lors de la conversion de la cellulose ou du xylane. Les études portant sur l'hydrogénolyse des polyols avec des chaînes de 4 à 6 atomes de carbone sont bien plus limitées que celles sur le glycérol. Plus la chaîne de carbone est longue, moins la réaction est sélective puisque de nombreuses réactions compétitives sont possibles. Il y a notamment les clivages C-C par rétro-aldolisation, la formation de produits cycliques par déshydratation interne et des réactions d'isomérisation des centres chiraux. De plus, chaque groupement hydroxyle peut être hydrogénolysé ce qui augmente d'autant plus

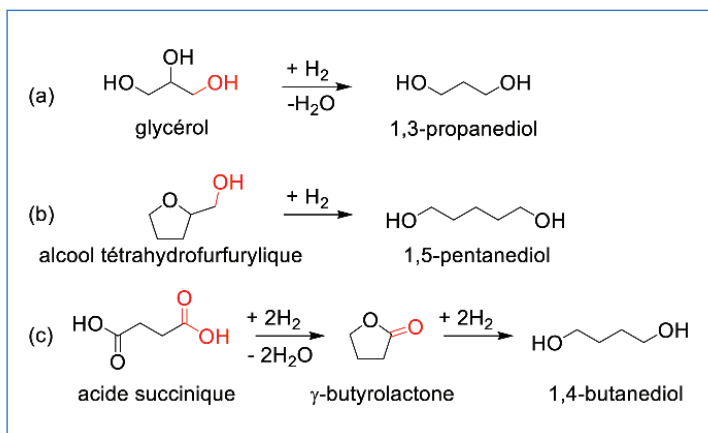
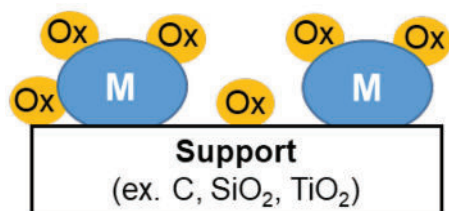


Figure 1 - Exemples de réaction d'hydrogénolyse sélective de : (a) polyols ; (b) dérivés furaniques ; (c) acides. En rouge : site présumé d'adsorption du substrat.



**Ox** métal oxophile : ex. Re, W, Mo  
**M** métal noble : ex. Rh, Ir, Pt, Pd

Figure 2 - Représentation schématique des catalyseurs bimétalliques supportés.

Le nombre de produits possibles. Les produits désoxygénés, formés après coupure d'une ou plusieurs liaisons C-O, permettent d'obtenir des molécules chimiques utilisées en tant que solvant ou pour la production de polyuréthanes et de polyesters. Il a été montré que les coupures des liaisons C-O procèdent de façon séquentielle [8]. À l'heure actuelle, les meilleurs catalyseurs reportés pour ces réactions sont ceux à base de Ir-ReO<sub>x</sub> ou Rh-ReO<sub>x</sub> supportés sur oxydes [8]. Ces catalyseurs ont aussi été testés pour la transformation directe de sucres (xylose, glucose), d'hémicellulose et de cellulose en produits désoxygénés. Il est possible également de former des alcanes par coupure de toutes les liaisons C-O. Pour cela il est nécessaire d'ajouter un catalyseur acide ou d'utiliser une zéolithe (ex. H-ZSM-5) comme support.

### Ouverture de cycles de dérivés furaniques

Le furfural et l'hydroxyméthylfurfural (HMF), deux composés préparés industriellement par déshydratation de sucres, peuvent être hydrogénés (avec des catalyseurs à base de Cu ou Ni) pour donner, respectivement, l'alcool tétrahydrofurfurylique (C5) et le 2,5-bis(hydroxyméthyl)-tétrahydrofurane (C6). Ces molécules sont ensuite valorisables par une hydrogénolyse sélective des liaisons C-O avec ouverture du cycle qui permet d'avoir accès, respectivement, au 1,5-pentanediol (C5) et au 1,6-hexanediol (C6) (réaction (b), figure 1). Ces deux monomères sont notamment utilisés pour la production de polyesters avec des applications telles que les adhésifs, les élastomères et les revêtements. Ici aussi, les catalyseurs bimétalliques à base de Rh ou Ir associés à un métal oxophile (Re, Mo) supportés sur SiO<sub>2</sub>, C, ZrO<sub>2</sub> se sont révélés très efficaces pour l'ouverture de ces cycles, avec des rendements de l'ordre de 83-94 % en diols (80 bar, 120 °C, 1 g de catalyseur pour 6 g de substrat [9]). Il est à noter que le défi actuel réside dans la transformation catalytique directe des dérivés furaniques en pentanediols et hexanediols, sans passer par les intermédiaires hydrogénés.

### Hydrogénolyse sélective d'acides carboxyliques

De nombreux acides sont disponibles dans la nature (e.g. acides gras) ou peuvent être produits à partir de la biomasse (e.g. par fermentation de sucres ou hydrolyse de la biomasse). Les catalyseurs bimétalliques se sont révélés efficaces pour l'hydrogénolyse de ces acides en alcools (réaction (c), figure 1). Dans ces études, les acides les plus étudiés incluent les acides lactique (C3), succinique (C4) et lévulinique (C5) avec, respectivement, des rendements d'environ 90 % en 1,2-propanediol (C3), 1,4-butanediol (C4) et 1,4-pentanediol (C5). La composition optimale du catalyseur dépend du substrat. Par exemple, les

catalyseurs à base de Pd-ReO<sub>x</sub> supportés sur oxydes (e.g. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) donnent de très bons rendements en 1,4-butanediol avec l'acide succinique (67 %, 150 bar, 160 °C, 1 g de catalyseur pour 6 g de substrat [10]), alors que pour les acides lactique et lévulinique, les systèmes à base de Ru (par ex. : Ru-MoO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, Ru-ReO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub>) se sont révélés les plus performants [2,4].

### Perspectives de recherche

Les catalyseurs associant un métal noble et un métal oxophile sont efficaces pour la coupure sélective des liaisons C-O des molécules biosourcées. Après optimisation de la formulation des catalyseurs, de très bons rendements peuvent être obtenus. Cependant, un des freins à une application industrielle réside dans la stabilité de ces catalyseurs dans le milieu réactionnel, ainsi que l'emploi de métaux nobles ; les recherches actuelles portent notamment sur le remplacement de ces systèmes par des métaux moins coûteux.

- [1] J.J. Bozell, G.R. Petersen, Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - the US Department of Energy's "Top 10" revisited, *Green Chem.*, **2010**, 12, p. 539-554.
- [2] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, Selective hydrogenolysis and hydrogenation using metal catalysts directly modified with metal oxide species, *Green Chemistry*, **2017**, 19, p. 2876-24.
- [3] K.P. Kepp, A quantitative scale of oxophilicity and thiophilicity, *Inorg. Chem.*, **2016**, 55, p. 9461-70.
- [4] M. Besson, S. Loridant, N. Perret, C. Pinel, Chap. 7 - Downstream processing of biomass-derived oxygenates to fine chemicals in chemical catalysts for biomass upgrading, *Downstream conversion of biomass-derived oxygenates to fine chemicals*, Wiley-VCH, **2020**.
- [5] C.J.A. Mota, B.P. Pinto, A.L. de Lima, *Glycerol: a versatile renewable feedstock for the chemical industry*, Springer, **2017**, p. 93-103.
- [6] A.D. da Silva Ruy *et al.*, Catalysts for glycerol hydrogenolysis to 1,3-propanediol: A review of chemical routes and market, *Catalysis Today*, **2021**, 381, p. 243-253.
- [7] R. Arundhathi, T. Mizugaki, T. Mitsudome, K. Jitsukawa, K. Kaneda, Highly selective hydrogenolysis of glycerol to 1,3-propanediol over a boehmite-supported platinum/tungsten catalyst, *ChemSusChem*, **2013**, 6, p. 1345-47.
- [8] A. Said, D. Da Silva Perez, N. Perret, C. Pinel, M. Besson, Selective C-O hydrogenolysis of erythritol over supported Rh-ReO<sub>x</sub> catalysts in the aqueous phase, *ChemCatChem*, **2017**, 9, p. 2768-83.
- [9] C. Gondre *et al.*, Investigation of the bifunctionality of catalysts based on Rh associated with an oxophilic promoter in the hydrogenolysis of tetrahydrofurfuryl alcohol to 1,5-pentanediol, *J. Catal.*, **2024**, 430, p. 115305.
- [10] B. Tapin *et al.*, Influence of the Re introduction method onto Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts for the selective hydrogenation of succinic acid in aqueous-phase, *Catalysis Today*, **2014**, 253, p. 127-133.

Cette fiche a été réalisée par **Noémie PERRET**, chargée de recherche à l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement, UMR 5256, IRCÉLYON-CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne (noemie.perret@ircelyon.univ-lyon1.fr). Les fiches « Catalyse » sont coordonnées par Franck LAUNAY (franck.launay@sorbonne-universite.fr). Elle sont regroupées et en téléchargement libre sur [www.lactualitechimique.org](http://www.lactualitechimique.org).