

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

DIPLOME NATIONAL DE DOCTORAT (Arrêté du 26 mai 2016)

Date prévue pour la
soutenance...02/12/2016.....

N° d'étudiant

1	1	3	1	4	6	3	2
---	---	---	---	---	---	---	---

Nom de famille et prénom de l'auteur : Rubulotta Giuliana

Titre de la thèse : **Catalytic conversion of biogenic substrates into valuable building blocks**

Résumé de la thèse :

Nowadays, terpenes represent an interesting class of biomass constituents as potential precursors for key building blocks in fine chemical industry. More in details, the production of a terpene such as limonene is exponentially increasing, already in the 2013, its yearly production was estimated over 70000 tons year⁻¹ from citrus waste. The hydrogenation of this terpene is a suitable reaction to prepare selectively mono-hydrogenated molecules, like *p*-menthene, used in pharmaceuticals, agrochemical, perfume industries and in polymers field, while, the full hydrogenated products, *cis*- and *trans-p*-menthane, cover a relevant role as green additives into fuels. As reported in recent literature, the catalytic reactions involving limonene were conducted under high H₂ pressure (from 5 to 50 bar) and high-temperature (from 80 to 140°C) conditions using heterogeneous metal based catalysts (Pt, Ni and Pd), with low selectivity towards (+)-*p*-1-menthene. Nevertheless, whenever mild conditions were used, a good selectivity in (+)-*p*-1-menthene was reached. However, a comparative study of different catalysts under mild reaction conditions for the limonene hydrogenation has not been reported in literature. Therefore, the goal of this PhD project was in an early stage to study the activities of several commercial metal nanoparticle based catalysts for the mild hydrogenation of limonene. The hydrogenation of limonene has been performed in neat limonene and under mild conditions, e.g. low temperature (30°C) and low molecular hydrogen pressure (3 bar), aiming at a sustainable production route for (+)-*p*-1-menthene. In our study, the active metal nanoparticles (Pt, Pd and Ru) and supports (carbon, silica and alumina) were systematically varied and tested. It was found that the heterogeneous catalyst Pt/C alongside Pt/Al₂O₃ under mild reaction conditions (room temperature and 3 bar H₂) was highly active and selective in the reduction of R-(+)-limonene to the partial hydrogenation product (-)-*p*-1-menthene. Moreover, the catalytic activity and stability of Pt/C were maintained during recycling tests under batch conditions and thus allowed for the implementation of this catalytic system into continuous flow operation. The selective hydrogenation of terminal C=C bond over the internal one in limonene was rationalized by detailed kinetic studies which revealed a 8-fold difference in reaction rate between the two reactions. This previous study with commercial catalysts gave the possibility to tune the synthesis of heterogeneous metal-based catalysts for the next step of the study, where different heterogeneous metal based catalysts (Pt, Ru, Pt₃Sn, and Ni), developed from a colloidal-based approach, were tested in the hydrogenation of limonene. Those catalysts contain the same metal loading and similar particle sizes (ca. 2 nm) homogeneously dispersed onto non structured oxides (silica and alumina), carbon, or embedded into the walls or at the pore surface of a mesostructured silica materials (SBA-15). All the catalysts from the Pt series were particularly active in the selective hydrogenation of limonene towards *p*-menthene with further conversion into *p*-menthane, showing a very high reaction rate. Among of all those catalysts, the one containing Pt nanoparticles embedded in the walls of the silica showed the highest TOF, of ca. 2200 h⁻¹ after two hours of reaction and a maximum yield in *p*-menthene of ca. 85 % was obtained after 10 hours of reaction. The same catalyst was tested in a continuous flow system and a stable yield of ca. 80% during 6 hours of reaction was reached. No products of isomerization were detected in the crude mixture during the reaction. We could therefore conclude that, using either an heterogeneous commercial catalyst like Pt/C or using an heterogeneous metal based catalyst developed from a colloidal-based approach like SBA-15{walls}, it was possible to achieve a selective conversion of limonene into *p*-menthene in batch and in continuous flow conditions.

De nos jours, les terpènes représentent une classe intéressante de constituants de la biomasse qui s'avèrent être des précurseurs prometteurs pour les industries de la chimie fine. En effet, la production de terpènes, tel que le limonène, issu des déchets d'agrumes, augmente de manière exponentielle avec une production annuelle en 2013 estimée à plus de 70 000 tonnes/an. L'hydrogénation de ce terpène est une réaction de choix pour préparer sélectivement des molécules mono-hydrogénées, comme le *p*-menthène, utilisé dans les produits pharmaceutiques, agrochimiques, les industries de la parfumerie et dans le domaine des polymères. Cependant, les produits complètement hydrogénés, *cis*- et *trans*-*p*-menthane, jouent également un rôle important en tant qu'additifs verts dans les carburants. Comme décrit récemment dans la littérature, l'hydrogénation catalytique du limonène a été réalisée sous pression élevée d' H_2 (entre 5 et 50 bars) et à haute température (de 80 à 140°C) en utilisant des catalyseurs hétérogènes métalliques (Pt, Ni et Pd), conduisant à une faible sélectivité en (+)-*p*-1-menthène. Néanmoins, une bonne sélectivité vis-à-vis du (+)-*p*-1-menthène est atteinte lorsque des conditions plus douces sont utilisées. Jusqu'à présent, aucune étude comparative d'utilisation de catalyseurs d'hydrogénation du limonène en condition douce n'a été reportée dans la littérature. De ce fait, l'objectif de ce projet de thèse a été d'étudier l'activité catalytique de catalyseurs commerciaux contenant de nanoparticules métalliques pour l'hydrogénation du limonène. La réaction a été réalisée en l'absence de solvants et dans des conditions douces c'est à dire à basse température (30°C) et sous faible pression d'hydrogène (3 bar), conduisant à une production stable du (+)-*p*-1-menthène. Dans notre étude, les nanoparticules métalliques actives (Pt, Pd et Ru) et les supports (carbone, silice et d'alumine) ont été systématiquement modifiés et testés dans des conditions de réaction modérées (température ambiante, 3 bar H_2). Notre étude a révélé une activité et sélectivité importante du catalyseur hétérogène Pt/C pour la réduction du R-(+)-limonène en (+)-*p*-1-menthène qui est le produit partiellement hydrogéné. Le Pt/C ainsi que Pt/Al_2O_3 est l'un des systèmes les plus actifs parmi les catalyseurs actuellement disponibles dans le commerce. De plus, l'activité catalytique et la stabilité de Pt/C ont été maintenues au cours des essais de recyclage en réacteur fermé. Ce catalyseur a également été utilisé en réacteur à flux continu, donnant des résultats prometteurs. L'hydrogénation sélective de la liaison C=C terminale du limonène par rapport de la liaison interne a été rationalisée par des études cinétiques détaillées qui révèlent une vitesse 8 fois plus importante par la double liaison terminale. Cette première étude nous a permis de développer la synthèse de nouveaux catalyseurs hétérogènes contenant diverses nanoparticules métalliques (Pt, Ru, Pt_3Sn et Ni). Ils ont été préparés à partir d'une approche colloïdale et ont été testés dans l'hydrogénation de limonène. Ces catalyseurs contiennent la même charge métallique et des tailles de particules similaires (environ 2 nm) dispersées de façon homogène sur des oxydes non structurés (silice et d'alumine), du carbone, ou incorporés à l'intérieur des murs ou à la surface des pores de matériaux mésostructurés siliciques (SBA-15). L'ensemble des catalyseurs de la série du Pt ont révélés une activité accrue lors de l'hydrogénation sélective du limonène en *p*-menthène puis en *p*-menthane avec une vitesse de réaction très élevée. Parmi tous ces catalyseurs, celui contenant des nanoparticules de Pt dans les murs de la silice a montré au bout de deux heures de réaction un TOF d'environ 2200 h^{-1} et un rendement maximal pour le *p*-menthène d'environ 85% après 10 heures de réaction. Ce même catalyseur a été testé dans un réacteur en flux continu et affiche après 6 heures un rendement en *p*-menthène stable de 80%. Aucun produit d'isomérisation n'a été détecté dans le mélange brut au cours de la réaction. En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation d'un catalyseur hétérogène commercial comme le Pt/C ou l'utilisation d'un catalyseur hétérogène métallique développé à partir d'une approche colloïdale, $Pt@SBA-15$ {murs}, permet d'obtenir une conversion sélective du limonène en *p*-menthène en réacteur fermé ainsi également en réacteur à flux continu. Des informations sur la cinétique de cette réaction ont également pu être obtenues.