



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **10 mars 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame POTRZEBOWSKA Natalia**

Titre de la thèse : *Catalyseurs bimétalliques à base d'or pour l'oxydation de glucose en acide glucarique à pH non contrôlé.*

Résumé

L'acide glucarique est un produit à  haute valeur ajoutée issu de la biomasse. Ses applications potentielles sont nombreuses comme en détergence, en alimentaire, comme inhibiteur de corrosion, ou pour la synthèse de médicaments. Au lieu de la voie de production commerciale par oxydation du glucose à l'aide d'acide nitrique, l'acide glucarique pourrait être produit en utilisant de l'air et des catalyseurs (bi)métalliques supportés. L'oxydation aérobie du glucose en acide gluconique a été bien étudiée avec de très bons rendements. Par contre, l'oxydation consécutive beaucoup plus lente de la fonction alcool primaire de l'acide gluconique pour conduire à l'acide glucarique donne lieu à la formation de produits de suroxydation, avec pour conséquence un faible rendement en acide glucarique (Figure 1).

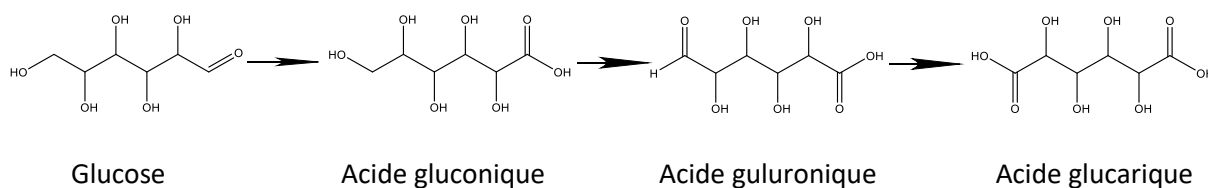


Figure 1 Schéma réactionnel associé à l'oxydation sans base du glucose en acide glucarique sur des catalyseurs Au-Pt/ZrO₂.

Dans ce travail, différentes méthodes de préparation de catalyseurs Au-Pt supportés sur zircone ont été étudiées: imprégnation humide (W) et réduction par NaBH₄, méthode colloïdale (Colloid) avec PVA (alcool polyvinylique) comme stabilisant, et précipitation par dépôt-précipitation (DP) avec de l'urée. Les méthodes Colloid et DP ont été étudiées en 1 et 2 étapes. La charge réelle des deux métaux a été déterminée par ICP-OES, la formation ou non d'un alliage Au-Pt a été vérifiée par analyse DRX et microscopie (MET ou STEM) avec analyse EDX. Les propriétés électroniques ont également été étudiées par spectroscopie XPS. Les catalyseurs ont été testés en oxydation du glucose (0,25 M de glucose) dans un réacteur discontinu (rapport molaire glucose/métal 80) ou dans

un réacteur continu à lit ruisselant à 100 ° C sous 40 bar d'air. Le glucose et les produits de réaction ont été analysés par chromatographie ionique avec double détection.

Tableau 1 Caractérisation des catalyseurs Au-Pt / ZrO₂ préparés par différentes méthodes et rendement maximum en acide glucarique.

Entrée	Catalyseur	Méthode	Au/Pt rapport mol	Taille de l'alliage (XRD) [nm]	Rendement max. d'acide glucarique	Mode de réduction
1	2.7%Au-2.7%Pt	D-P 2 étapes	1.02	7	3%	H ₂
2	2.3%Au-2.2%Pt	D-P 1 étape	1.04	9	24%	H ₂
3	0.4%Au-2.8%Pt	Colloid 2 étapes	0.14	-	20%	1 ^{er} NaBH ₄ 2 ^{nème} H ₂
4	0.7%Au-0.8%Pt	Colloid 1 étape	0.81	10	43%	NaBH ₄
5	3.1%Au-2.8%Pt	WI	1.10	8	54%	NaBH ₄
6	3.8%Au-3.4%Pt	WI-US	1.11	9	71%	NaBH ₄

Le Tableau 1 résume certaines données de caractérisation et le rendement maximal d'acide glucarique. L'efficacité du dépôt de métal dépend de la méthode de préparation. Les diagrammes DRX de la plupart des catalyseurs bimétalliques présentent un pic de diffraction principal (111) entre $2\theta = 38.2^\circ$ (Au⁰) et 39.7° (Pt⁰) qui indique la formation d'un alliage. L'absence d'alliage (entrée 3) conduit à un faible rendement en acide glucarique, tandis que les catalyseurs contenant un alliage Au-Pt ont présenté des performances différentes. Les catalyseurs préparés par WI ont donné les résultats les plus prometteurs, c'est pourquoi différents rapports Au/Pt ont été étudiés.

La Figure 2 montre le rendement maximum en acide glucarique en fonction du rapport Au/Pt pour les catalyseurs préparés par la méthode WI. Un rendement de 54% d'acide glucarique à un rapport molaire Au/Pt optimal de 1,1 a été atteint.

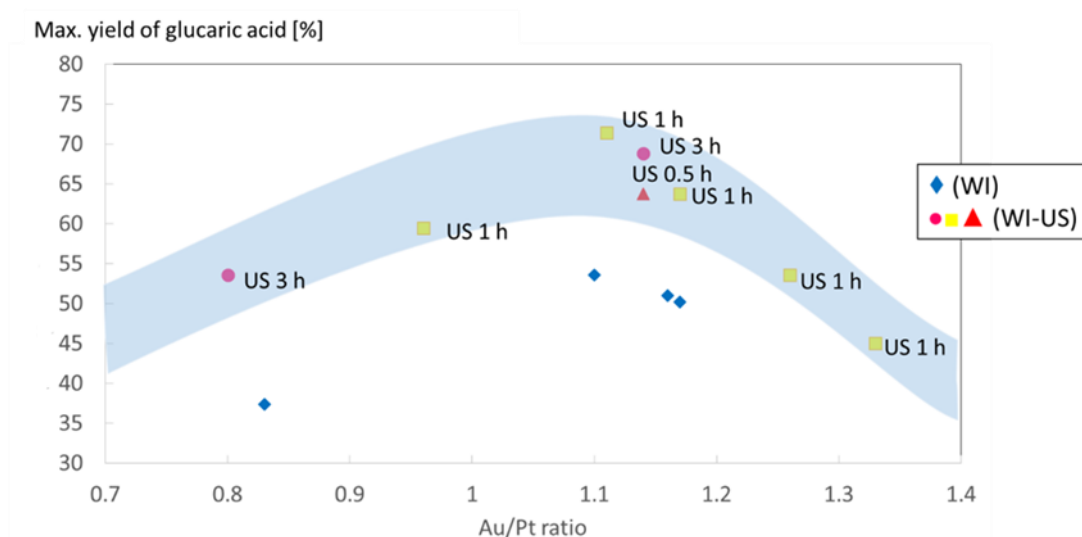


Figure 2 Effet du rapport Au/Pt et du temps de sonication pendant la synthèse sur le rendement en acide glucarique.

L'ajout d'une étape de sonication dans un bain à ultrasons à 37 kHz pendant l'imprégnation des précurseurs métalliques (WI-US) a amélioré le rendement en acide glucarique jusqu'à 71%. Différentes périodes de sonication ont été étudiées (Figure 2) et 1 h de traitement a été suffisant.

Les nombreuses méthodes de caractérisation des catalyseurs n'ont pas permis de mettre en évidence des différences qui pourraient expliquer la supériorité des catalyseurs préparés par sonication. La caractérisation XPS a néanmoins révélé les fortes interactions existant entre le support et les nanoparticules bimétalliques.

Le recyclage des catalyseurs en poudre et les tests en réacteur continu sur des catalyseurs granulés ont démontré la stabilité de ces catalyseurs.