

CARBOXYLATION DES ALCOOLS/DIOLS AVEC LE CO₂ EN PRESENCE D'UN AGENT DESHYDRATANT : DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES

Marie Décultot^{1*}, Alain Ledoux¹, Marie-Christine Fournier-Salaün¹, Lionel Estel¹

¹Normandie Univ, INSA Rouen, UNIROUEN, LSPC, 76000 Rouen, France

*marie.decultot@insa-rouen.fr

Valorisation du CO₂ / carbonate organique / CeO₂ / hydratation

Objectifs

Trente quatre Gigatonnes de dioxyde de carbone sont émises chaque année dans l'atmosphère. Ces émissions ne cessent d'augmenter et impliquent de nombreux bouleversements climatiques[1]. L'une des solutions pour limiter cette augmentation est le captage/stockage du CO₂. Cependant, la consommation énergétique importante du procédé de captage ainsi que le devenir incertain des zones de stockage rendent ce procédé difficilement viable sur le long terme[2]. Une alternative à ce stockage est la valorisation du CO₂ en produits chimiques de base ou en produits à valeur énergétique élevée. Le principal verrou de la valorisation du CO₂ est sa haute stabilité. De nombreuses voies sont donc étudiées, cependant très peu sont mises en place au niveau industriel[3], comme l'indique la figure 1.

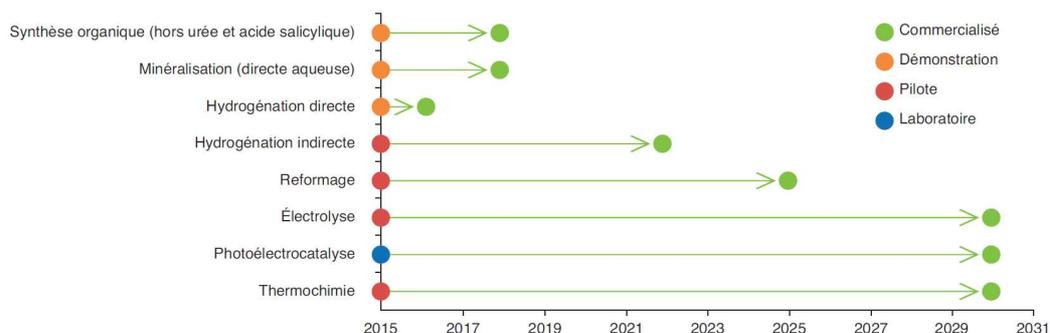


Figure 1. Maturité des voies et projections de commercialisation [3]

L'utilisation des combustibles fossiles est l'une des principales sources d'émission du dioxyde de carbone. De plus, leurs prix fluctuants ainsi que leur manque de disponibilité à moyen terme amènent à une transition énergétique vers l'utilisation de ressources renouvelables. C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'étudier une voie de valorisation du CO₂ utilisant des composés biosourcés afin de développer un procédé durable.

Matériels et méthode

La réaction choisie est la carboxylation des diols ou des alcools avec le CO₂ pour produire des carbonates cycliques ou linéaires. La synthèse industrielle de ces carbonates est basée sur l'utilisation de phosgène, qui est une des substances les plus toxiques utilisés dans le commerce[4]. La voie de synthèse à partir de CO₂ propose donc une alternative plus écologique et moins dangereuse. Elle repose sur l'utilisation d'alcools (méthanol, éthanol) ou de diols (propylène glycol) que l'on peut obtenir aujourd'hui à partir de diverses biomasses[5],[6]. Le carbonate de propylène et le DiMéthylCarbonate (DMC) sont les deux principaux carbonates que l'on souhaite synthétiser (figure 2). Ces carbonates ont de nombreuses applications comme solvants, précurseurs dans la synthèse de polycarbonates ou matières premières de nombreux produits chimiques. La meilleure sélectivité pour cette réaction est obtenue avec un catalyseur hétérogène : l'oxyde de Cerium (CeO₂) [7].

Le principal problème lié à cette réaction est l'obtention de rendements faibles (inférieurs à 2%) même pour des conditions drastiques de pression et température. En effet, l'équilibre thermodynamique de cette réaction ne permet pas d'obtenir de rendements plus élevés. L'une des solutions est de déshydrater le système pour déplacer l'équilibre vers la formation des produits [8].

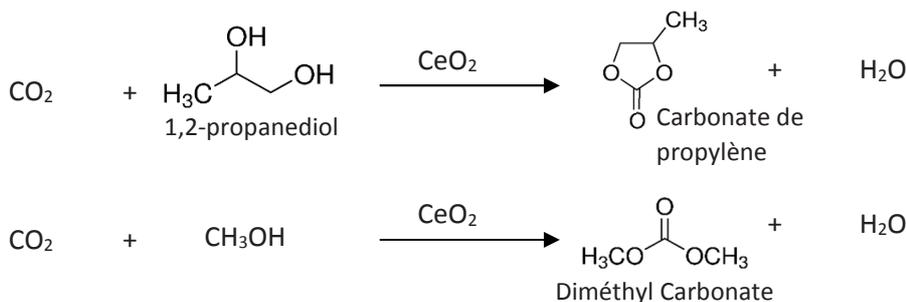


Figure 2. Voies de synthèse des principaux carbonates : carbonate de propylène et DMC

Cependant, peu de systèmes de déshydratation permettent d'augmenter les rendements de manière significative. Un réactif déshydratant semble pourtant très prometteur : la 2-cyanopyridine. Celui-ci est introduit dans le mélange en début de réaction et réagit très rapidement avec l'eau pour déshydrater le système en formant la 2-picolinamide (figure 3). Des rendements proches de 99% en carbonate ont ainsi été obtenus dans la littérature pour de petites quantités (<100mL) [9], [10]. Notre objectif est alors, dans un premier temps, de faire une étude thermodynamique de ce système. Pour cela, une partie expérimentale est effectuée avec un réacteur calorimétrique afin d'obtenir des données thermodynamiques, utilisées ensuite pour modéliser le système. Les premiers résultats obtenus sont prometteurs et nous encourageant dans l'étude de cette réaction.

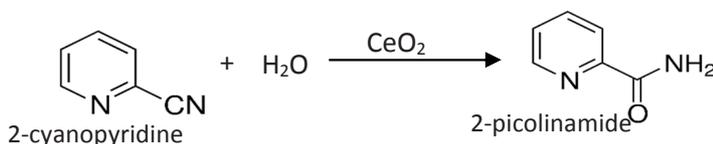


Figure 3. Réaction d'hydratation de la 2-cyanopyridine

Conclusions

L'objectif de ce projet consiste à développer un procédé de valorisation du CO₂ qui soit économiquement viable tout en ayant un bilan carbone positif. Même si ce procédé ne résoudra pas tous les problèmes liés aux émissions de CO₂, il contribuera à les diminuer et permettra de s'affranchir en partie des ressources fossiles en utilisant des réactifs biosourcés.

Références :

- [1]. IFPEN : La valorisation chimique du CO₂, Panorama 2016.
- [2]. INERIS : Etat des connaissances sur les risques liés au stockage géologique du CO₂. 2010.
- [3]. ADEME : Valorisation chimique du CO₂-état des lieux 2014.
- [4]. Dibenedetto A, Angelini A. Synthesis of Organic Carbonates. *Adv. Inorg. Chem.* 2014, 66 : 25.
- [5]. Marinas A, Bruijninx P, Ftouni J, Urbano F.J, Pinel C. Sustainability metrics for a fossil- and renewable-based route for 1,2-propanediol production: A comparison. *Catal. Today.* 2015, 239 : 31-37.
- [6]. IRENA-IEA-ETSAP Technology Brief 108: Production of Biométhanol. 2013.
- [7]. Tamura M, Honda M, Nakagawa Y, Tomishige K. Direct conversion of CO₂ with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014, 89 : 19-33.
- [8]. Honda M, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. Catalytic CO₂ conversion to organic carbonates with alcohols in combination with dehydration system. *Catal. Sci. Technol.* 2014, 4 : 2830-2845.
- [9]. Honda M, Tamura M, Nakao K, Suzuki K, Nakagawa Y, Tomishige K. Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO₂ with 2-Cyanopyridine. *ACS Catal.* 2014, 4 : 1893-1896.
- [10]. Honda M, Tamura M, Nakagawa Y, Nakao K, Suzuki K, Tomishige K. Organic carbonate synthesis from CO₂ and alcohol over CeO₂ with 2-cyanopyridine: Scope and mechanistic studies. *J. Catal.* 2014, 318 : 95-107.