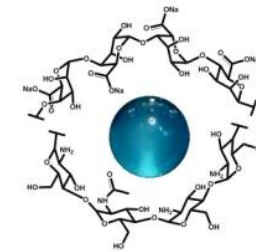


L'oxydation de la vanilline, un modèle de la fragmentation des matériaux ligno-cellulosiques

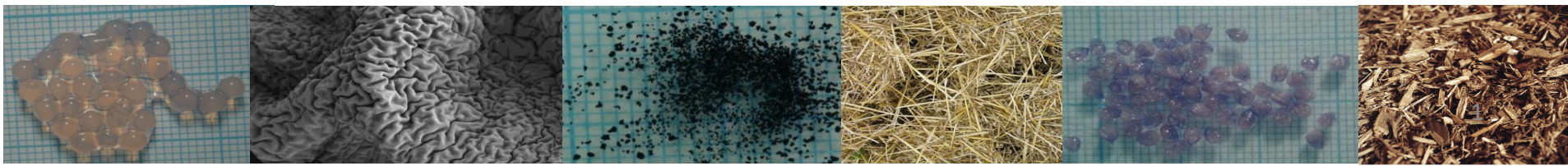
Sandra Constant, Mike Robitzer, Françoise Quignard, Francesco Di Renzo



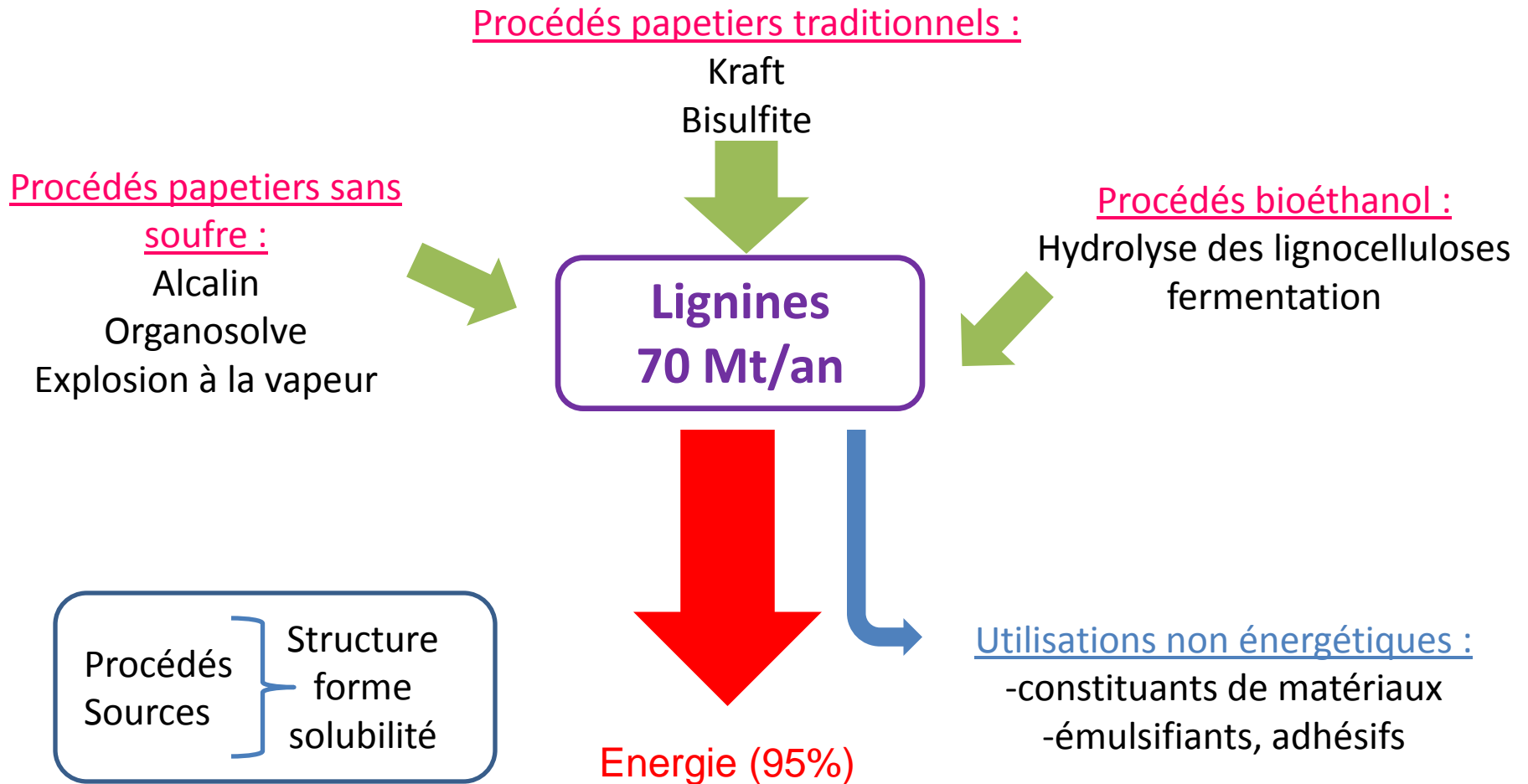
Polysac'
Family



le 23/05/12

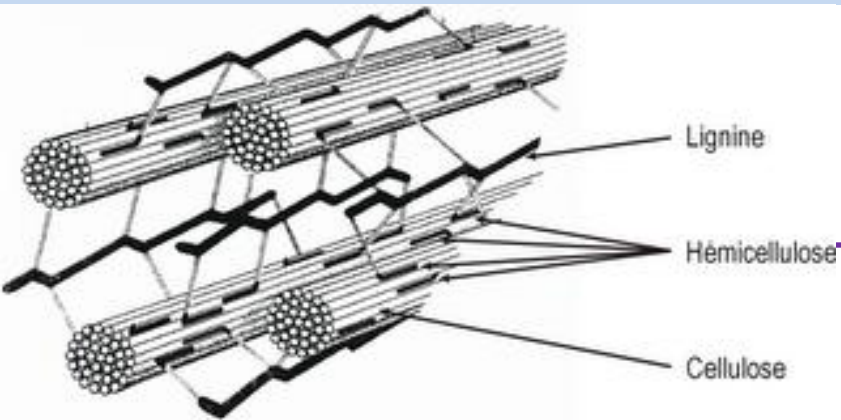


La lignine, une matière première ?

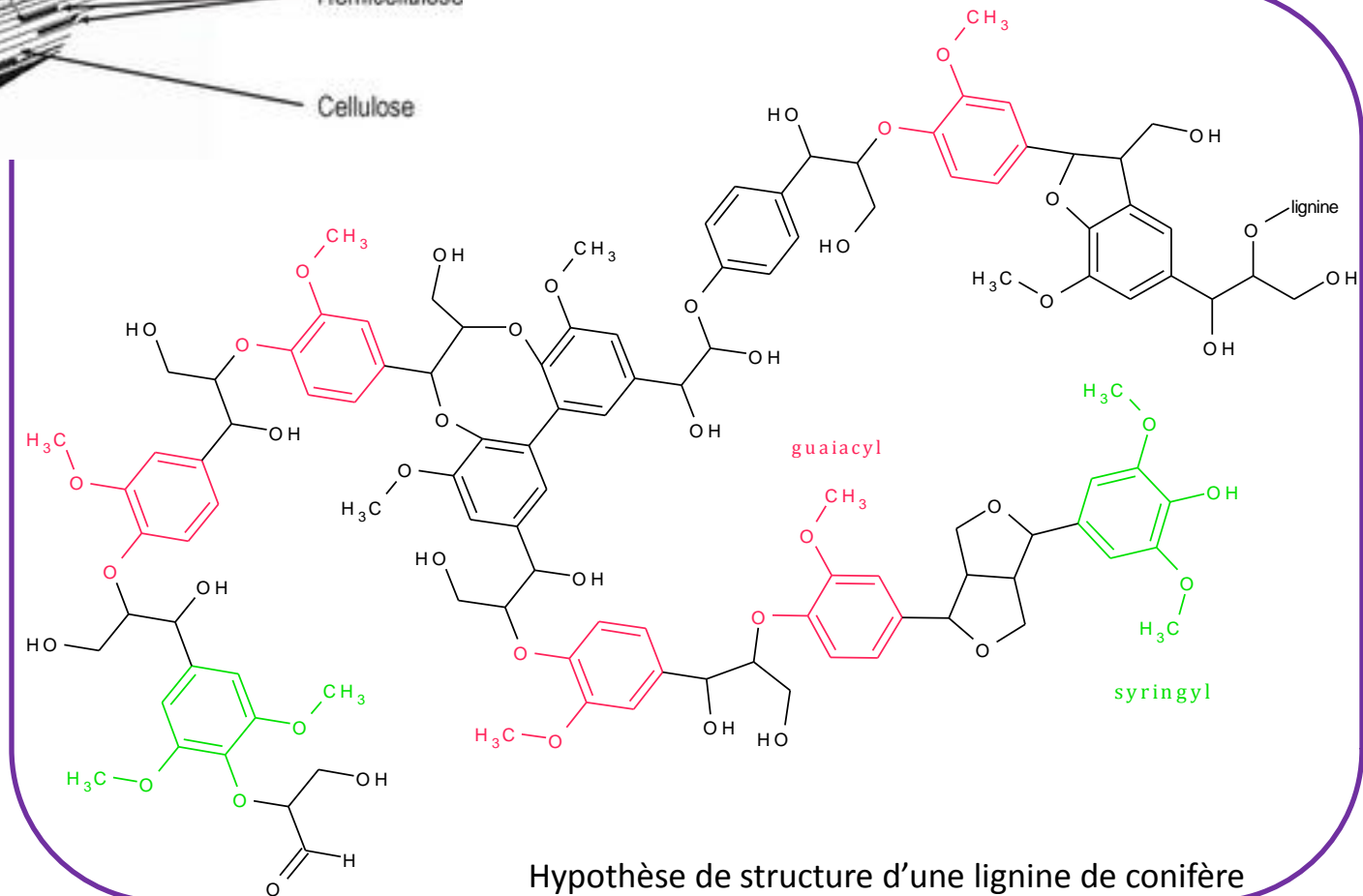


➔ Source d'unités phénoliques

La lignine



Bio-polymère d'unités phénoliques
Une des principales constituantes du bois

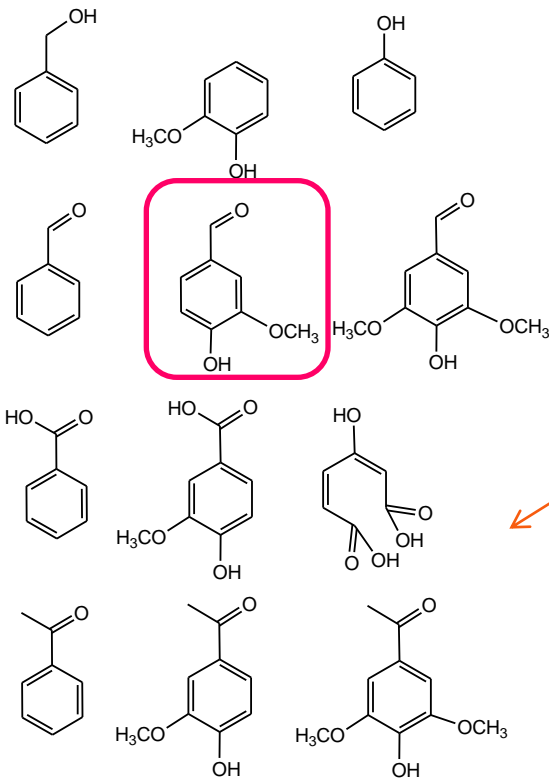


Hypothèse de structure d'une lignine de conifère

Valorisation de la lignine

Lignine = polymère => dépolymérisation

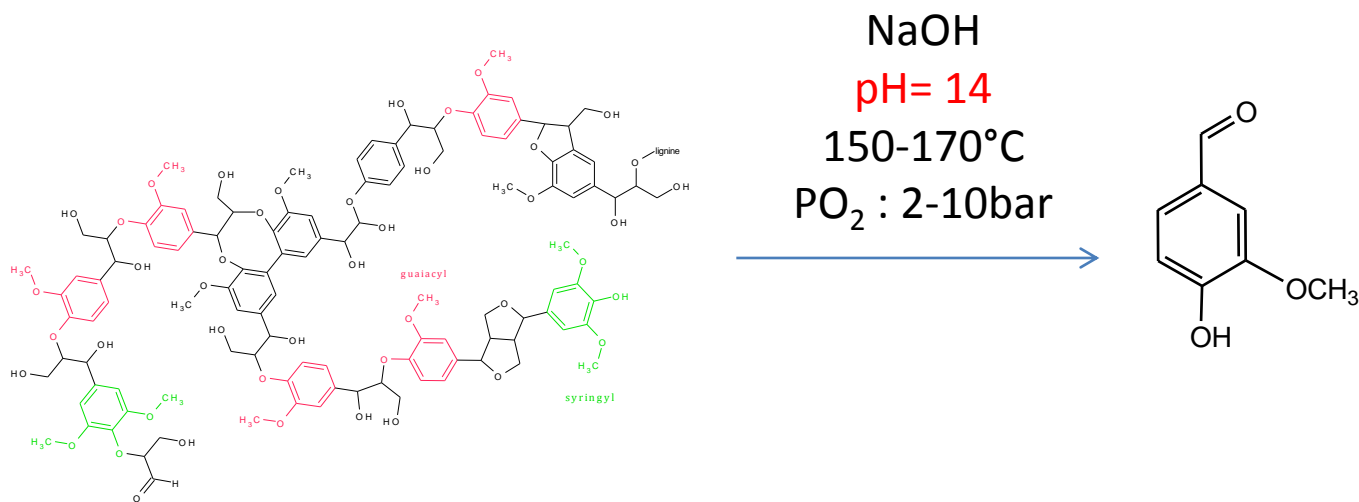
Fragmentation contrôlée ?



Oligomères phénoliques ?

En monomères aromatiques ?

Exemple : production de la vanilline

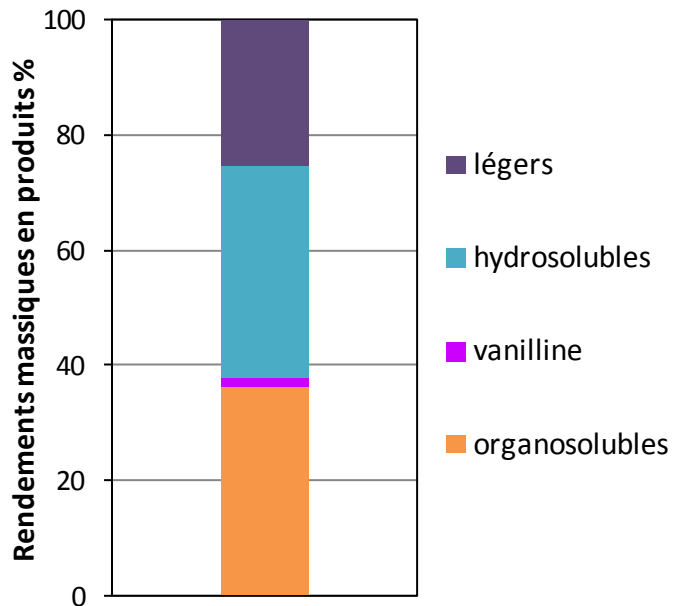


Rendement en vanilline de 7 à 10%

Produite à forte alcalinité pour éviter les réorganisations
et repolymérisations

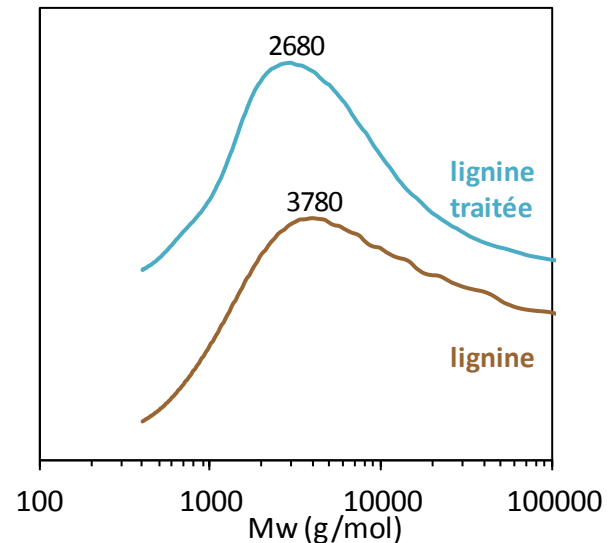
Résultats préliminaires : oxydation et hydrolyse de la lignine

Traitement de la lignine à 150°C pendant 16h sous 1bar en O₂



Conditions : lignine Kraft , 150°C ,16h, 1bar en O₂

Distribution des masses molaires des produits hydrosolubles



Rendement en vanilline de 2%

Fragmentation de la lignine en composés de plus petites masses molaires

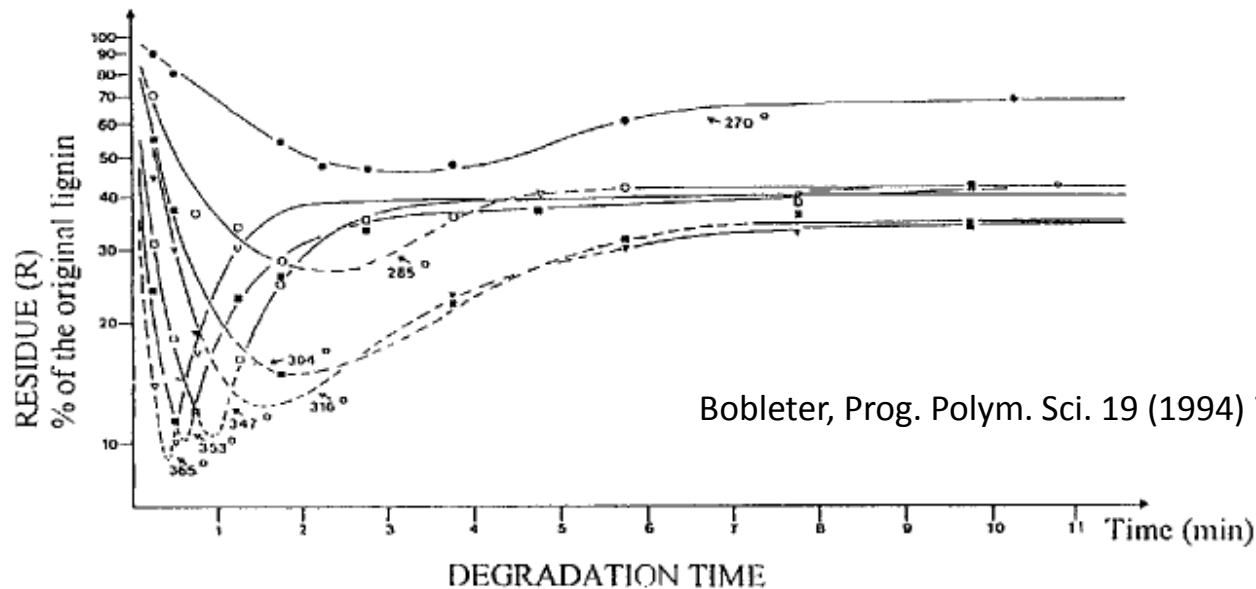


Fragmentation partielle ?
ou

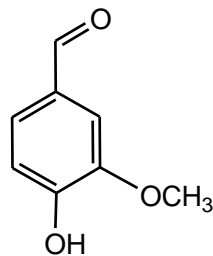
Repolymérisation des produits formés

Les verrous à la dépolymérisation de la lignine

- Réactivité de la lignine
- Repolymérisation de la lignine ?
Stabilisation des produits ?



Étude de l'oxydation de la vanilline



Produit primaire obtenu à partir de lignine

Contient les fonctions de la lignine : rôle de modèle

➔ Réaction pour étudier la réactivité des monomères phénoliques modèles lors de la dépolymérisation de la lignine

Les conditions expérimentales

Éco conception du procédé



Choix de conditions douces :

Solvant : H₂O

Température : 200°C

Conditions hydrothermales
pour hydrolyser

Oxydant : O₂

Catalyseur hétérogène

Oxydation pour saturer les
groupements fonctionnels des produits



stabilisation

modification des sélectivités



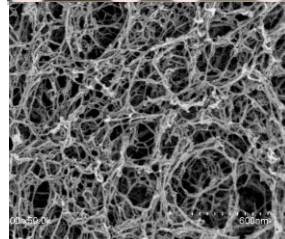
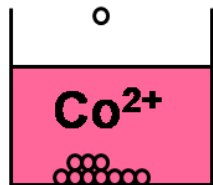
Pas de sels

Les catalyseurs

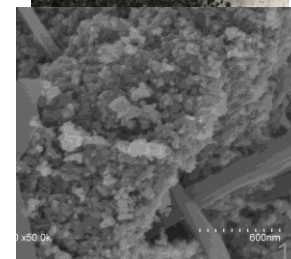
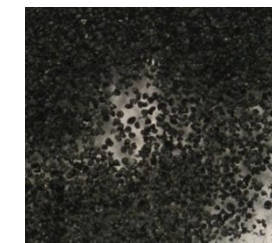
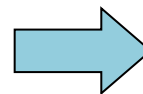
Pas de métaux nobles

→ Oxydes à partir de métaux de transition

Synthèse d'oxydes divisés par voie alginate :

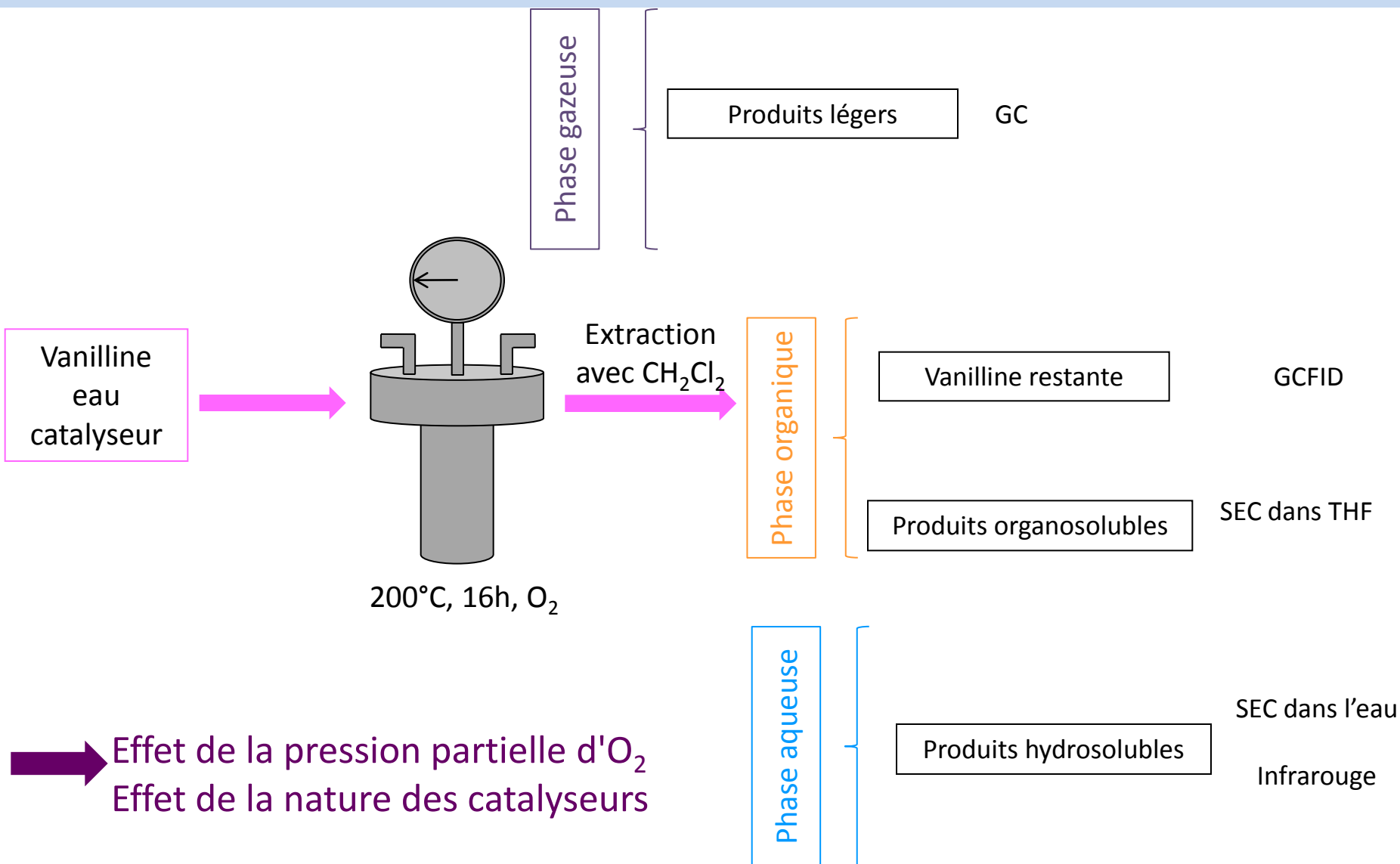


Calcination
à 450°C

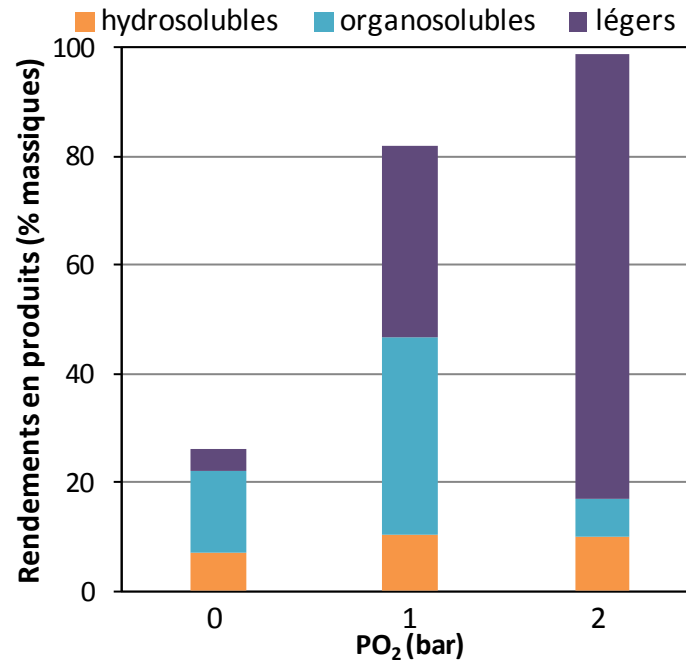


Catalyseurs	S_{BET} (g/m ²)	Taille des cristallites (nm)
Mn_3O_4	74	8
Co_3O_4	32	15

Protocole expérimental



Conversion de la vanilline : Effet de la pression partielle d'O₂



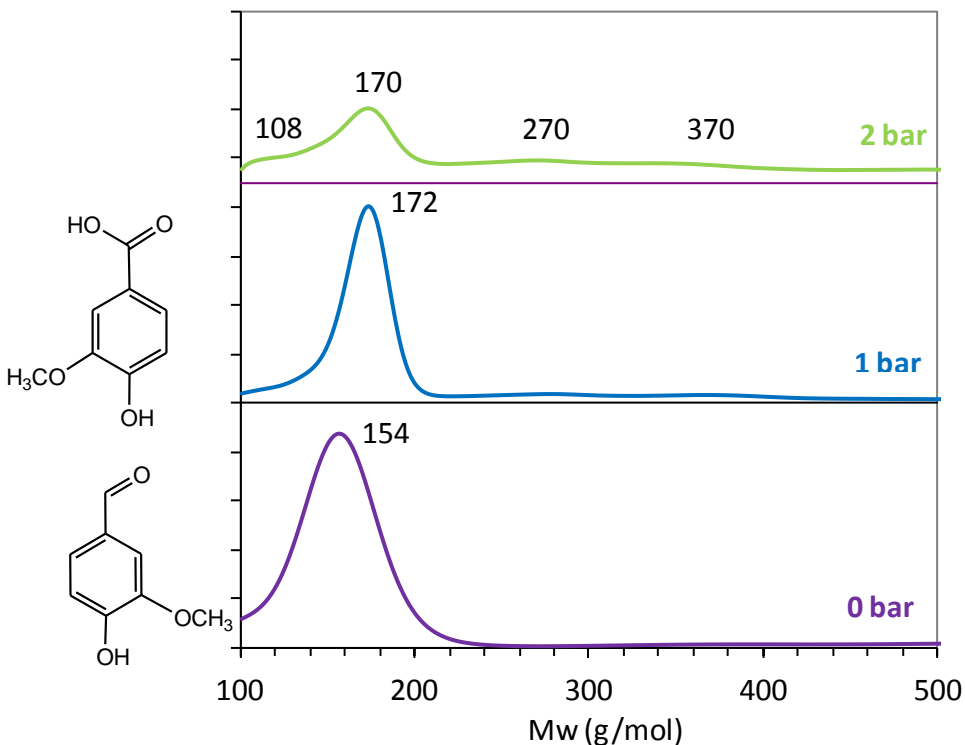
Conditions : vanilline 200°C ,16h

Les conditions oxydantes favorisent :

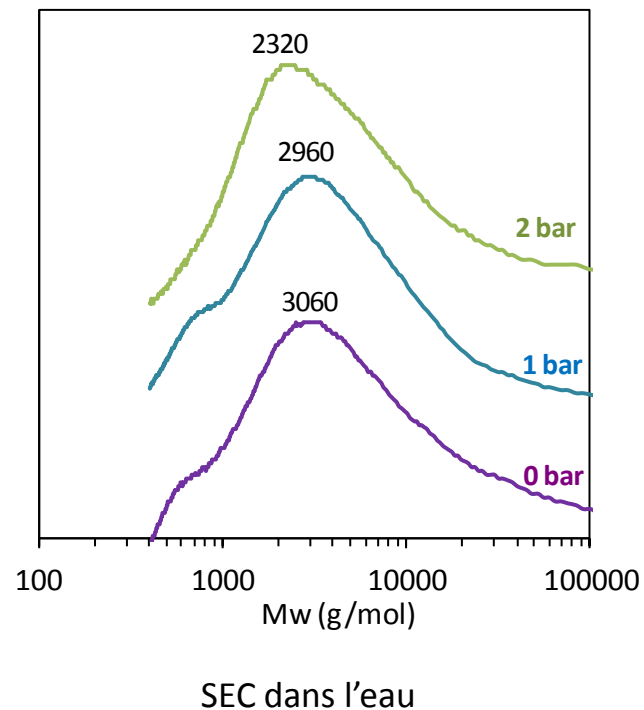
- la conversion de la vanilline
- rapport produits hydrosolubles/organosolubles

Conversion de la vanilline : Effet de la pression partielle d'O₂

Produits organosolubles



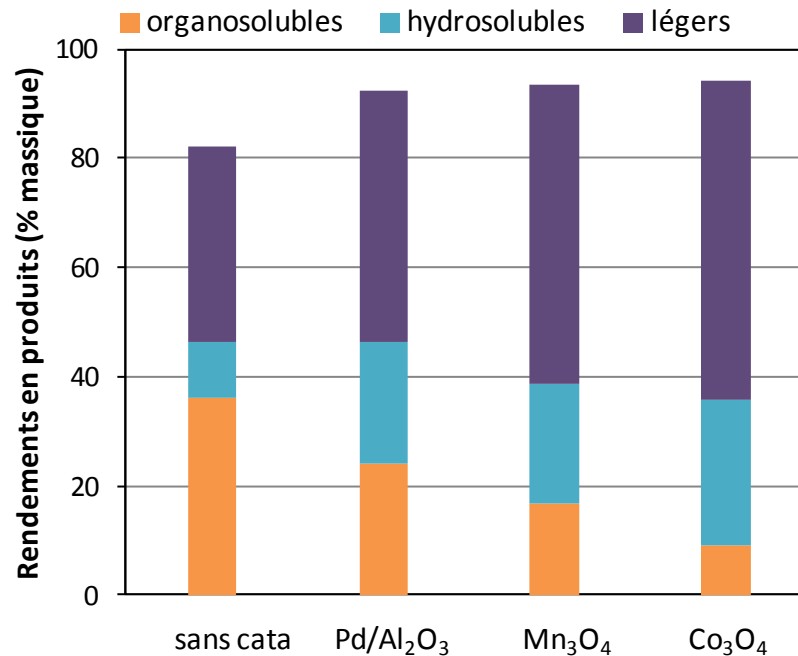
Produits hydrosolubles



masses molaires des produits organosolubles
augmentent avec des conditions oxydantes

M (Oligomères hydrosolubles) = 2000 - 3000g/mol

Conversion de la vanilline : Effet de la nature des catalyseurs



Conditions : vanilline , 10% catalyseur en poids/vanilline, 200°C ,16h, 1bar en O₂

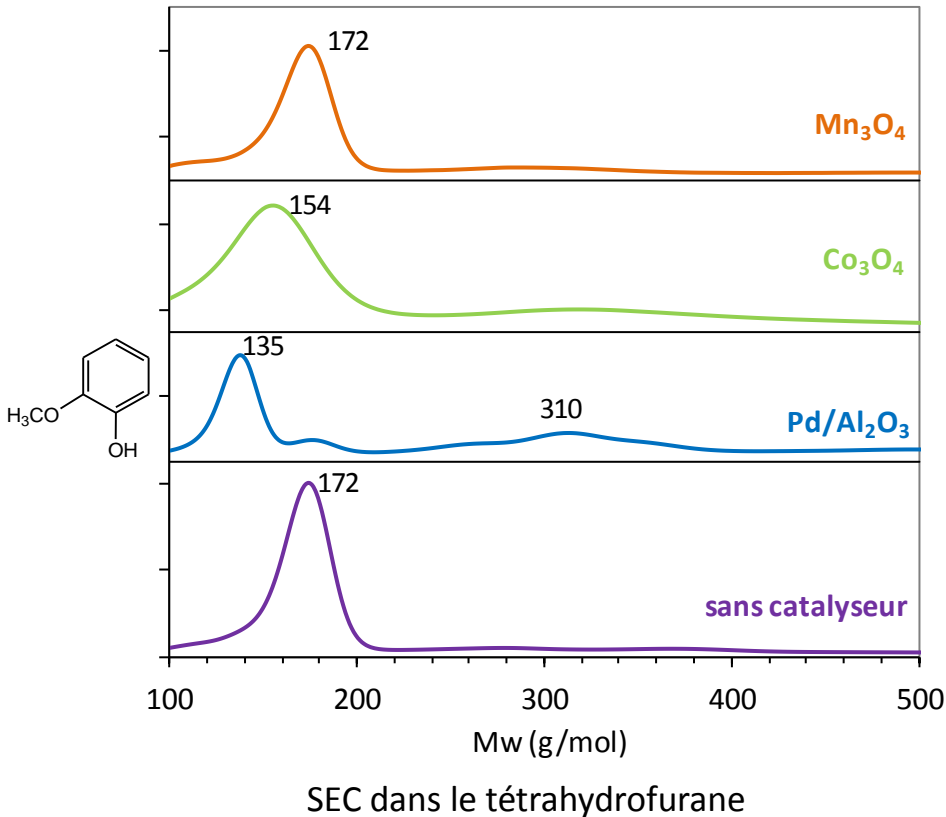
Les catalyseurs favorisent :

- la conversion de la vanilline
- la formation d'oligomères hydrosolubles

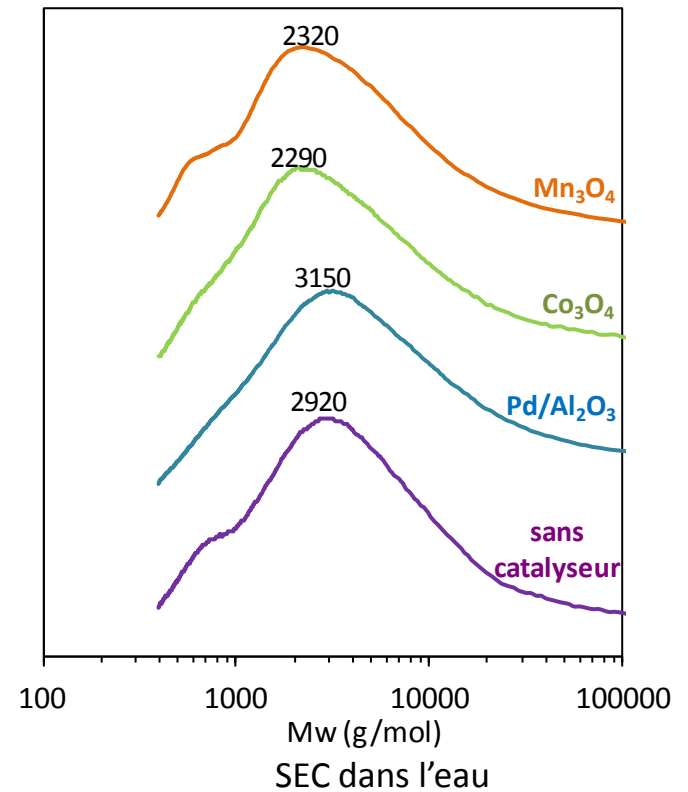
Sélectivités dépendent de la nature du catalyseur

Conversion de la vanilline : Effet de la nature des catalyseurs

Produits organosolubles

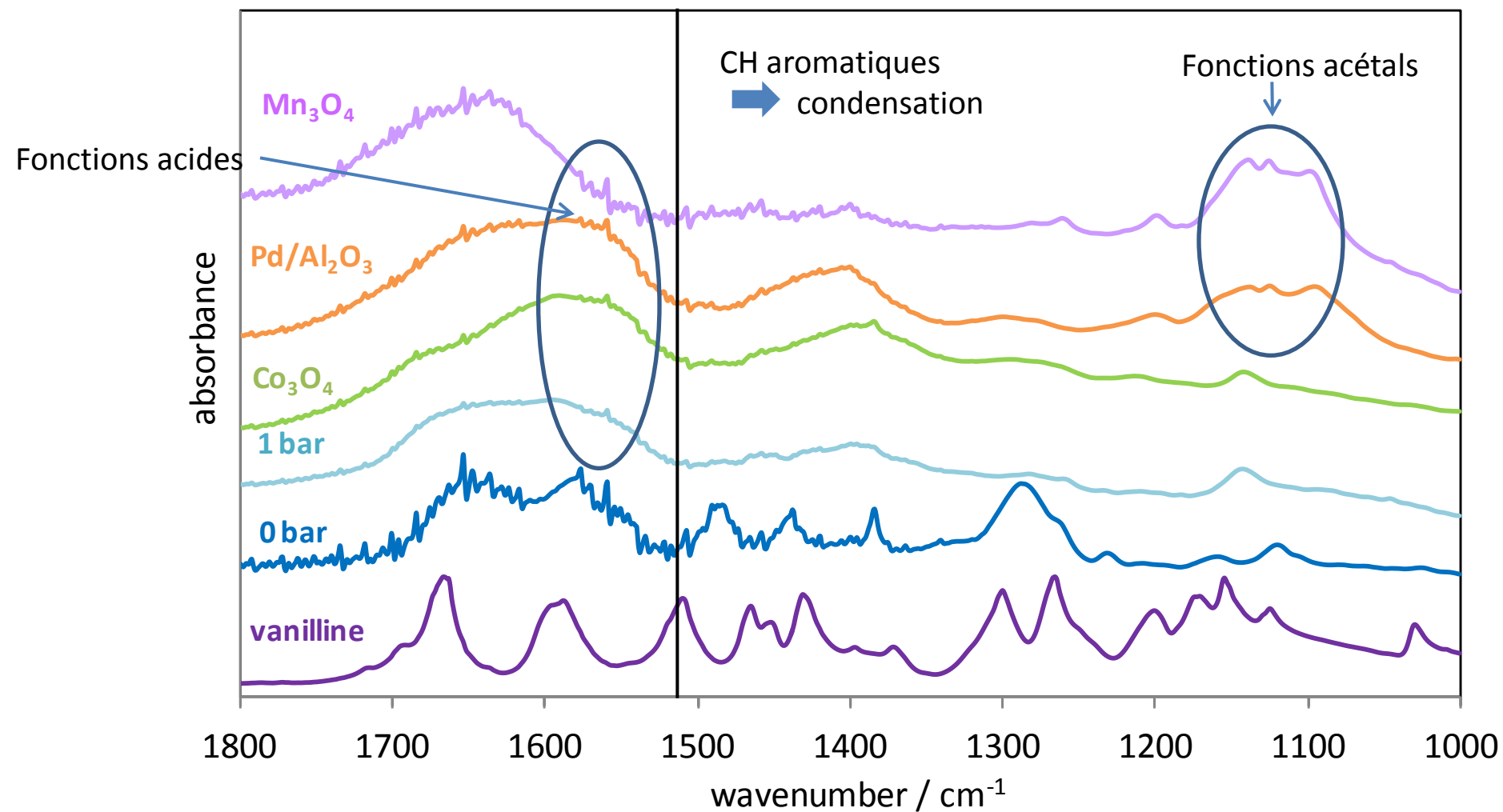


Produits hydrosolubles

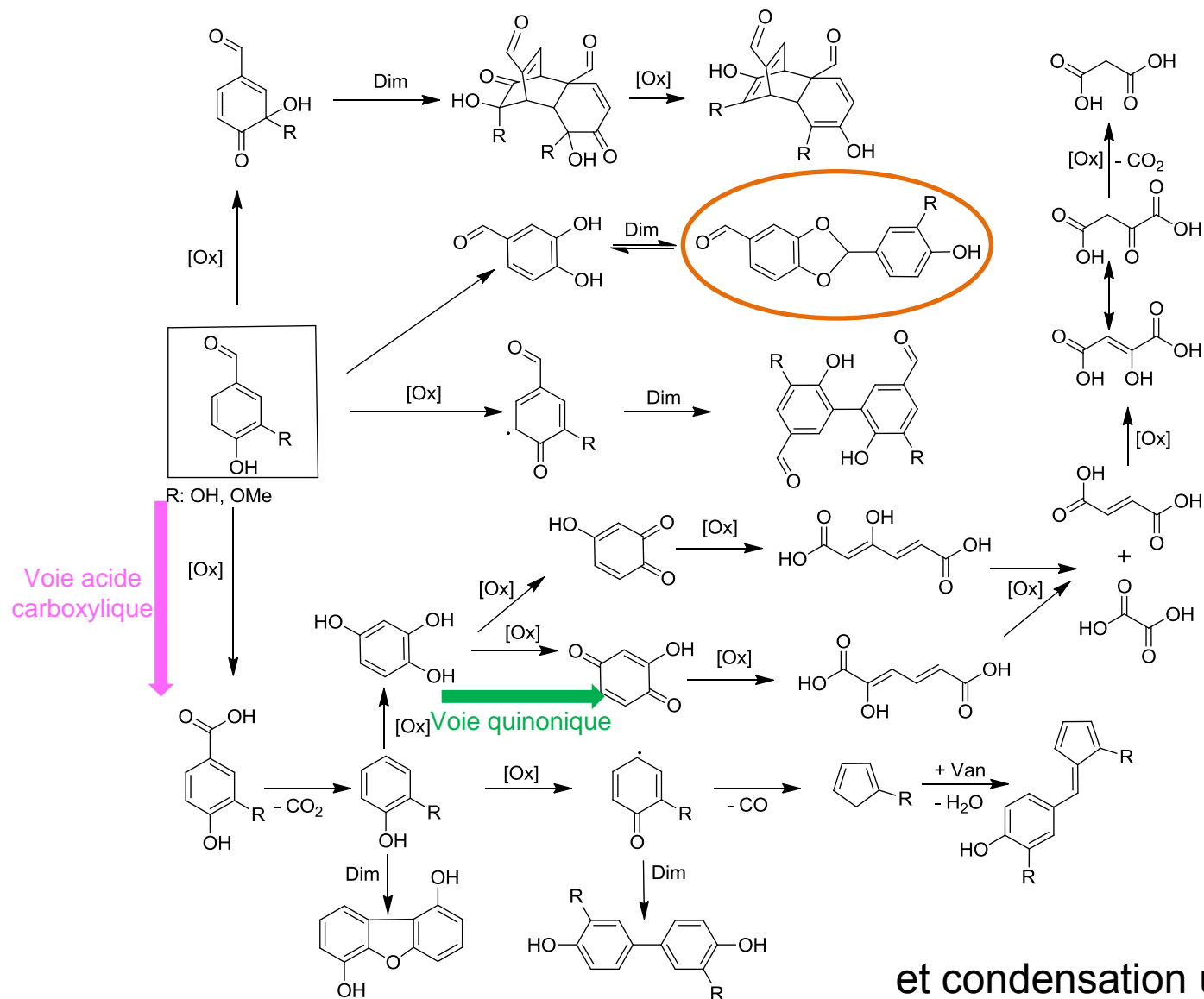


La nature des produits dépend de la nature du catalyseur

Structures des composés hydrosolubles



Réactivités possibles de la vanilline



Conclusions

L'oxydation de la vanilline conduit à la formation de composés de haut poids moléculaires

Les monomères issus de la fragmentation de la lignine ne sont pas stables même en conditions oxydantes et polymérisent

Les oligomères de vanilline sont solubles dans l'eau grâce à leurs fonctions hydrophiles

Travaux en cours

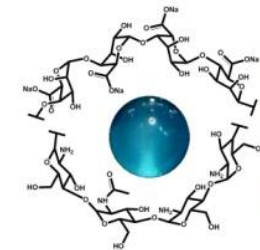
Analyse plus poussée des structures des oligomères hydrosolubles



RMN

Corrélation avec les produits de fragmentation de la lignine en présence des mêmes catalyseurs

Merci de votre attention



Polysac' Family

