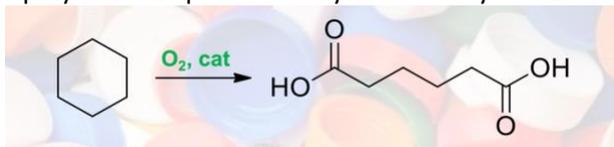


Vers le recyclage du polyéthylène par oxydation catalytique aérobie

Le recyclage des polyoléfines comme le polyéthylène pose un défi important. En effet, ces composés possèdent une très bonne stabilité thermique et se présentent sous la forme de matériaux solides peu solubles dans les solvants usuels. Les méthodes actuelles mettent en oeuvre un recyclage mécanique ou une pyrolyse et conduisent à l'obtention de produits à faible valeur ajoutée. Leur recyclage chimique permettrait d'accéder à des produits plus intéressants comme des diacides carboxyliques α,ω à chaîne courte, précurseurs chimiques impliqués dans la synthèse de différents polyesters de spécialité.

Ces derniers peuvent être obtenus par ruptures oxydantes de la chaîne de polymère, comme cela a été montré en utilisant des oxydants forts tels que des nitrates^[1] ou des oxydes d'azotes^[2]. L'utilisation de quantités (sub)stœchiométriques d'oxydants et le rejet d'oxydes d'azote (NOx) rendent cependant ces procédés peu attractifs pour un déploiement à grande échelle. Une approche catalytique et aérobie (utilisant le dioxygène comme oxydant terminal) semble en comparaison plus pertinente.

En collaboration avec une équipe de l'IFPEN à Lyon, nous souhaitons mettre au point un système catalytique capable de promouvoir la découpe oxydante du polyéthylène par le dioxygène. Dans le cadre de ce stage, nous nous intéresserons tout d'abord à l'oxydation du cyclohexane comme substrat modèle du polyéthylène. En effet, tous ses groupements méthylènes sont équivalents et sont donc assimilables à ceux présents dans le polymère. Le produit d'oxydation du cyclohexane avec rupture de



liaison C-C est l'acide adipique (cf.

Schéma 1), mais des produits secondaires de sous-oxydation (cyclohexanol, cyclohexanone) ou de suroxydation (CO, CO₂) peuvent aussi se former dans les mêmes conditions.

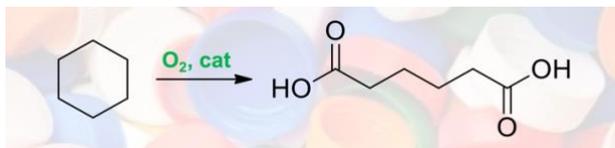


Schéma 1. Oxydation du cyclohexane en acide adipique

Nous chercherons donc à identifier les systèmes catalytiques qui permettent une bonne réactivité vis à vis de la découpe oxydante du cyclohexane et une bonne sélectivité vis-à-vis des réactions secondaires. Nous nous inspirerons pour cela de systèmes catalytiques décrits dans la littérature pour des réactivités proches ou similaires.^[3] Nous chercherons également à mettre au point les conditions de synthèse et d'analyse optimales pour cette réaction, dans la perspective de les transposer dans un second temps à l'oxydation d'alcane à chaînes C₁₂-C₁₈, puis du polyéthylène.

Pour ce stage, nous cherchons un-e étudiant-e dans un parcours de master ou 3^e année d'école d'ingénieur à dominante chimie, motivé-e et rigoureux-se, avec une première expérience en synthèse organique, chimie organométallique ou catalyse. Le stage se déroulera à l'ICMMO, Université Paris Saclay, sous l'encadrement du Dr Marie Sircoglou. Un financement de thèse est possible à l'issue du stage.

Compétences développées pendant le stage

Chimie: Conduite de tests catalytiques en réacteur, Purification de mélange réactionnel,

Compétences transverses : Veille scientifique, Planification, Communication orale et écrite, Rédaction de procédure, Résolution de problème, Rigueur

Démarrage du stage : 1^{er} semestre 2024 – Durée : 5 mois minimum – Rémunéré

Contact : marie.sircoglou@universite-paris-saclay.fr

References:

[1] a) **Trash to Treasure: Microwave-Assisted Conversion of Polyethylene to Functional Chemicals** E. Bäckström, K. Odellius, M. Hakkarainen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 14814-14821; b) **Designed from Recycled: Turning Polyethylene Waste to Covalently Attached Polylactide Plasticizers** E. Bäckström, K. Odellius, M. Hakkarainen, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 11004-11013; c) Y. Y. Jia, W. W. Yu, M. Tapaswy, S. Ruja, L. Jenifer, D. F. Garret, (Ed.: B. INC.), **2019**.

[2] a) **Chemical Recycling of Plastics to Useful Organic Compounds by Oxidative Degradation** A. Pifer, A. Sen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3306-3308; b) **Catalytic oxidation of polyethylene with oxygen under solid-state conditions** J. Zawadiak, A. A. Marek, B. Orlinska, Z. Stec, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1414-1420.

[3] a) D. Bonnet, E. Fache, J. Simonato, (Ed.: Rhodia), **2001**; b) **Synthesis of 2,5-Diformylfuran and Furan-2,5-Dicarboxylic Acid by Catalytic Air-Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural. Unexpectedly Selective Aerobic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde with Metal/Bromide Catalysts** W. Partenheimer, Vladimir V. Grushin, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 102-111; c) **Direct oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen to dicarboxylic acids using isoamyl nitrite** Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamaru, Y. Takeda, M. Sano, K. Hashimoto, T. Miyake, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *276*, 1-7; d) **Catalytic Hydroxylation of Polyethylenes** A. Bunescu, S. Lee, Q. Li, J. F. Hartwig, *ACS Cent Sci* **2017**, *3*, 895-903; e) **Efficient oxidation of cycloalkanes with simultaneously increased conversion and selectivity using O₂ catalyzed by metalloporphyrins and boosted by Zn(AcO)₂: A practical strategy to inhibit the formation of aliphatic diacids** H.-M. Shen, X. Wang, L. Ning, A. B. Guo, J.-H. Deng, Y.-B. She, *Applied Catalysis A: General* **2021**, *609*.