HAL open science

Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose

Jérémie Barbier,

▶ To cite this version:

Jérémie Barbier,. Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00562111

HAL Id: tel-00562111

https://theses.hal.science/tel-00562111v1

Submitted on 2 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 4144

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jérémie BARBIER**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : **CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

RELATION STRUCTURE/RÉACTIVITÉ EN CONVERSION HYDROTHERMALE DES MACROMOLÉCULES DE LIGNOCELLULOSE

Directeur de recherche : Pr. CANSELL, François

Soutenue le : 09/12/2010

Devant la commission d'examen formée de :

M. GRELIER, Stéphane	Professeur à l'université Bordeaux 1	Président
M. MEIER, Dietrich	Directeur de recherches au vTI	Rapporteur
Mme PINEL, Catherine	Directeur de recherches à l'IRCE	Rapporteur
Mme CHARON, Nadège	Ingénieur de recherche IFP Énergies nouvelles	Examinateur
Mme DUPASSIEUX, Nathalie	Ingénieur de recherche IFP Énergies nouvelles	Examinateur
Mme LOPPINET-SERANI, Anne	Maître de Conférences à l'Université Bordeaux 1	Examinateur

Université Bordeaux 1

Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'environnement

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer tout d'abord mes plus profonds remerciements à mes encadrantes de thèse au sein d'IFP Énergies nouvelles, Nadège Charon et Nathalie Dupassieux, a qui je suis reconnaissant d'une formation bien plus enrichissante que ce que l'on est en droit d'attendre.

Je tiens également à remercier plus particulièrement le directeur de cette thèse François Cansell ainsi que Anne Loppinet-Serani de l'ICMCB pour avoir bonifié mon travail à chacune de leurs contributions.

J'aimerais remercier vivement la direction Physique et Analyse ainsi que la direction Conception Modélisation Procédés d'IFP Énergies nouvelles pour m'avoir accueilli et permis de mener ce travail de thèse. J'espère sincèrement que mon travail leur sera profitable.

J'adresse mes sincères remerciements à la fondation Tuck et à Jean-Christophe Béziat représentant le fond Enerbio pour avoir financé ce travail.

J'exprime également mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse.

L'ensemble des personnes qui ont contribué à ce travail mérite un remerciement particulier : Laure Mahé, Serge Boivineau, Marie Chauve, les responsables de laboratoire d'analyse ainsi que les techniciens, ... Je regrette de ne pouvoir citer l'ensemble des personnes du fait qu'elles soient trop nombreuses.

Je souhaiterais exprimer une reconnaissance particulière à ma petite famille et à mes proches. Qu'ils sachent que ce travail n'aurait pas été possible sans ce qu'ils m'apportent

SOMMAIRE GÉNÉRAL

NOMENCLATURE **6**

INTRODUCTION **7**

A. ÉTAT DE L'ART **11**

B. MÉTHODOLOGIE **83**

C. PARTIE EXPÉRIMENTALE **91**

D. APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUE : RÉSULTATS, APPORTS, PERSPECTIVES **111**

E. RÉACTIVITÉ DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN MILIEU HYDROTHERMAL **151**

F. ÉTUDES COMPARÉES ET MODÉLISATION CINÉTIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES LIGNOCELLULOSES DANS LE MILIEU AQUEUX SUB- ET SUPERCRITIQUE **225**

G. CONCLUSION GÉNÉRALE **259**

ANNEXE I : RENDEMENTS ET BILANS DE CONVERSION **265**

ANNEXE II : PRINCIPES DES TECHNIQUES ANALYTIQUES **277**

ANNEXE III : ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DES ÉCHANTILLONS AQUEUX **293**

ANNEXE IV : ESTIMATION DES INTERVALLES DE CONFIANCE DES MESURES **295**

ANNEXE V : ETUDE DE LA SOLUBILITÉ DES PRODUITS HYDROINSOLUBLES **298**

ANNEXE VI : PROPRIÉTÉS DES CHARGES MACROMOLÉCULAIRES LIGNOCELLULOSIQUES **300**

ANNEXE VII : LISTE DES PRINCIPAUX ANALYTES IDENTIFIÉS PAR GC DANS LES PRODUITS AQUEUX DE CONVERSION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES **301**

ANNEXE VIII : RECENSEMENT DES RÉACTIFS ÉLECTROPHILES ET NUCLÉOPHILES DU SYSTÈME RÉACTIONNEL DE LA CONVERSION HYDROTHERMALE DES GLUCIDES **307**

NOMENCLATURE

Ar : taux d'aromaticité des produits
DOSY : diffusion ordered spectroscopy
DP : degré de polymérisation
DRX : difraction des rayons X
ESI : ionisation electrospray
FID : détecteur à ionisation de flamme
FT-ICR/MS : spectromètre de masse à transformée de Fourier
GC : chromatographie en phase gazeuse
H : hypothèse
HI : hydroinsoluble
HPLC : chromatographie liquide à haute performance
k : constante cinétique
Ke : produit ionique de l'eau
LIT : piège à ions linéaire
n.q. : non quantifiable
m/z : rapport masse sur charge d'un ion
MS : spectrométrie de masse
P : pression
PO : phase organique
RMN : spectroscopie de résonance magnétique nucléaire
rpm : rotation par minute
SEC : chromatographie d'Exclusion Stérique
T : température
TOC : carbone organique total
ts : temps de séjour
u : unité atomique
V : volume
Y : rendement par rapport à la charge lignocellulosique initiale
ε : constante diélectrique / erreur
μ : moyenne
ρ : masse volumique
σ : écart type
χ : bilan

INTRODUCTION

L'utilisation de ressources renouvelables d'origine végétale dans le domaine de l'énergie, des transports et des produits chimiques représente à ce jour une part encore très marginale de la consommation globale en composés organiques. Cependant, les filières consommatrices de composés organiques comme le secteur des transports ou de la pétrochimie sont confrontées à un défi sans précédent. Afin de répondre à la demande mondiale sans cesse croissante en matière d'énergie et de carburants tout en luttant contre l'émission de gaz à effet de serre, des travaux sont menés pour la production de carburants, d'intermédiaires chimiques et d'énergie à partir de la transformation de la biomasse.

Différentes filières de production de composés organiques à partir de carbone renouvelable existent à ce jour à l'échelle industrielle comme par exemple celle des biocarburants de première génération (éthanol, esters d'huiles végétales). Par ailleurs, de nouvelles filières qui n'entrent pas en compétition directe avec les usages alimentaires sont actuellement développées à partir de ressources lignocellulosiques, telles que le bois ou la paille. Ainsi, différentes technologies de transformation de biomasses lignocellulosiques sont à l'étude et atteignent des degrés de maturité différents en termes de recherche et de développement.

Dans le cas de la filière dite de « liquéfaction » de la biomasse lignocellulosique trois principales voies se distinguent pour obtenir des composés organiques liquides à partir de la biomasse lignocellulosique : la voie indirecte par gazéification, la voie biochimique et la voie directe thermochimique dans laquelle s'inscrit ce travail de thèse. Le principe de cette voie dite de « liquéfaction thermochimique directe » est de transformer la biomasse lignocellulosique en produits organiques liquides sous l'effet d'un traitement thermochimique. Cependant, les traitements thermochimiques mis en œuvre souffrent d'un manque important de sélectivité, ce qui aboutit à la formation de mélanges chimiques complexes aux propriétés physicochimiques très différentes des produits recherchés. Ainsi, dans l'optique de disposer de procédés de mises en œuvre de liquéfaction thermochimique qui permettraient la production de composés aux propriétés en adéquation avec un marché visé, il est indispensable d'acquérir de plus amples connaissances sur les voies réactionnelles qui accompagnent la conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à étudier les relations existantes entre la structure chimique de la biomasse lignocellulosique et sa réactivité au cours d'un traitement thermochimique en conditions hydrothermales. L'enjeu de cette étude est une meilleure compréhension des voies de réaction des lignocelluloses de manière à définir les clefs permettant d'orienter par la suite la conversion catalytique de la biomasse dans la perspective de valoriser cette ressource en bioproduits ou en biocarburants.

Pour cette étude, le milieu hydrothermal mettant en jeu de l'eau proche de son point critique sous pression et en température (25 MPa et 300-400°C) a été retenu pour étudier les mécanismes de transformation des macromolécules lignocellulosiques. Ce milieu est intéressant de par ses propriétés physicochimiques particulières. Sa capacité à solubiliser des composés organiques combiné à des diffusivités très importantes ont été particulièrement recherchés pour rendre possible la caractérisation analytique des produits formés en limitant les réactions secondaires rencontrées dans d'autres types de mises en œuvre comme par exemple la pyrolyse rapide.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sera exposée dans ce manuscrit de manière à identifier les principaux verrous à lever pour atteindre l'objectif de cette thèse. Puis, la méthodologie expérimentale suivie au cours de cette étude sera présentée. Le troisième chapitre correspond à la description des moyens et des outils expérimentaux déployés. Les résultats obtenus au cours de ces travaux seront présentés et discutés dans trois chapitres distincts : le chapitre D a pour objectif de présenter l'approche analytique mise en œuvre dans cette étude et de discuter sous forme d'une synthèse les données analytiques qui sont accessibles sur les produits de réaction ; L'étude des réactivités des différentes lignocelluloses en conversion hydrothermale ainsi que l'élaboration des schémas réactionnels correspondants feront l'objet du chapitre E ; Finalement, le chapitre F sera consacré à une synthèse des connaissances acquises sur les conversions hydrothermales des lignocelluloses *via* d'une part l'étude comparée des réactivités des composés ligneux et glucidiques et d'autre part *via* la détermination des paramètres d'un premier modèle cinétique original basé sur un schéma réactionnel global de la biomasse.

A. ÉTAT DE L'ART

I LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE 12

I.1 UN MATÉRIAU POLYMÉRIQUE COMPOSITE COMPLEXE 12
I.2 UNE RESSOURCE DE COMPOSITION VARIABLE 14
I.3 LA CELLULOSE 16
I.4 LES HÉMICELLULOSES 17
I.5 LA LIGNINE 18
I.5.a Les différents types de lignine 18
I.5.b La structure moléculaire des lignines 19
I.5.c Une variabilité structurale des différentes lignines 21
I.6 LES EXTRACTIBLES 23
I.7 CONCLUSION SUR LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE 24

II LA CONVERSION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES 24

II.1 L'EAU PROCHE DU POINT CRITIQUE 24
II.1.a États de l'eau proche du point critique 25
II.1.b Propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal 26
II.1.c Réactivité de l'eau proche du point critique 32
II.2 LES DIFFÉRENTS TYPES DE CONVERSIONS HYDROTHERMALES DES LIGNOCELLULOSES 34
II.2.a La saccharification 35
II.2.b La gazéification 35
II.2.c La liquéfaction directe 35
II.3 LES CHARGES LIGNOCELLULOSIQUES ET LES CONDITIONS OPÉRATOIRES DE LIQUÉFACTION HYDROTHERMALE ÉTUDIÉES 38
II.4 CONCLUSION SUR LA CONVERSION HYDROTHERMALE DE LIGNOCELLULOSES 40

III LA CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE LIQUÉFACTION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES 41

III.1 FRACTIONNEMENT DES EFFLUENTS DE CONVERSION 41
III.2 CARACTÉRISATION DES PRODUITS 42
III.3 CONCLUSIONS SUR LA CARACTÉRISATION DES PRODUITS DE CONVERSION 45

IV LES SCHÉMAS RÉACTIONNELS DE LA CONVERSION HYDROTHERMALE DE CHARGES REPRÉSENTATIVES DE LIGNOCELLULOSE 46

IV.1 CONVERSION DES GLUCIDES 46
IV.1.a Réactivité initiale des macromolécules glucidiques 46
IV.1.b Réactivité des oses en conversion hydrothermale 48
IV.1.c Influences des conditions de conversion sur la réactivité des glucides 51
IV.1.d Conclusion sur la réactivité des glucides 53
IV.2 CONVERSIONS DES COMPOSÉS PHÉNOLIQUES ET LIGNEUX 53
IV.2.a Rupture des liaisons phényléthers 53
IV.2.b Rupture des liaisons C-C 54
IV.2.c Alkylation et acylation des cycles benzèniques 55
IV.2.d Conversion hydrothermale des lignines 56
IV.2.e Conclusion sur la réactivité des composés ligneux 58
IV.3 CONVERSION DE BIOMASSES LIGNOCELLULOSIQUES RÉELLES 58
IV.4 MODÈLE CINÉTIQUE DE CONVERSION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES 59
IV.5 CONCLUSION SUR LES SCHÉMAS RÉACTIONNELS DE CONVERSION DES CHARGES LIGNOCELLULOSES . 64

V CONCLUSION DE L'ÉTAT DE L'ART 65

VI RÉFÉRENCES 67

Ce travail de thèse s'inscrit dans un contexte d'activité croissante de recherche et développement sur l'étude de la biomasse lignocellulosique et de sa transformation en carburants et produits chimiques. De nombreux verrous scientifiques, technologiques et économiques restent encore à lever pour un essor industriel de la transformation de la biomasse lignocellulosique en composés d'intérêts. On se propose d'étudier les relations existantes entre la structure de la biomasse lignocellulosique et sa réactivité au cours d'un traitement hydrothermal.

L'objet de cette synthèse bibliographique est de faire un bilan des connaissances sur la conversion hydrothermale des lignocelluloses et de mettre en évidence les verrous actuels à la compréhension des transformations chimiques qui ont lieu au cours des réactions. Dans un premier temps sera décrite la nature de la biomasse lignocellulosique. Puis, la liquéfaction hydrothermale sera traitée. De manière à se focaliser sur la compréhension et l'analyse de la réactivité des lignocelluloses en conversion hydrothermale, les approches analytiques utilisées par les différents auteurs seront décrites avant d'aborder les schémas réactionnels qui ont été déterminés ainsi que les modèles cinétiques proposés.

I La biomasse lignocellulosique

Il existe plusieurs définitions de la biomasse qui diffèrent selon les multiples domaines d'activité concernés. Le terme « biomasse » sera employé dans cette étude pour désigner un ensemble de matière organique d'origine vivante constituant une source de matières premières et d'énergie renouvelable. Il en existe de nombreux types (animal ou végétal) provenant de diverses origines (forêt, agriculture, alimentaire, déchets ménagers). Ainsi la biomasse est un nom commun à un ensemble très diversifié de composés organiques de propriétés, structures et compositions différentes.

La biomasse lignocellulosique est un matériau principalement constitué de macromolécules oxygénées de nature glucidique et phénolique. Cette particularité chimique se retrouve essentiellement dans les parties structurantes des végétaux (racines, tiges, écorces) par opposition à leurs organes de réserve et de reproduction. Ainsi, les ressources disponibles et renouvelables de biomasse lignocellulosique identifiées sont, entre autres, le bois, les écorces, les pailles, les bagasses.

I.1 Un matériau polymérique composite complexe

Provenant d'organismes vivants pluricellulaires, la biomasse lignocellulosique est un ensemble de matériaux d'origine végétale complexes d'un point de vue chimique au niveau cellulaire comme à celui moléculaire (Figure A-1).

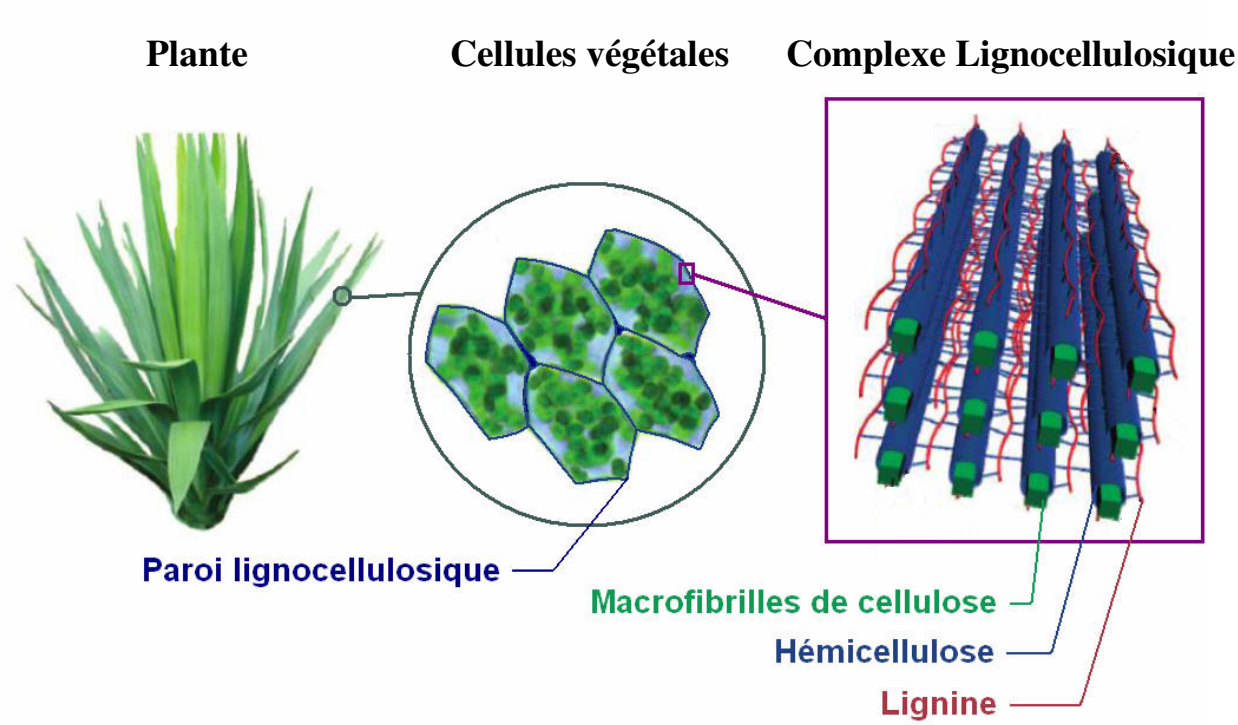


Figure A-1 : Schéma de la structure cellulaire et moléculaire de la biomasse lignocellulosique (Zakzeski et *al.*, 2010)

A l'échelle cellulaire, la paroi lignocellulosique, aussi appelée paroi végétale, est un véritable cadre dans lequel est contenue la cellule. Cette paroi est à l'origine des propriétés mécaniques et chimiques des végétaux. A l'échelle moléculaire, la paroi végétale est de nature polymérique et se constitue principalement d'une matrice macromoléculaire composite d'une fraction holocellulosique de nature glucidique et d'une fraction ligneuse de nature phénolique. La fraction glucidique se compose de différentes macromolécules appelées cellulose et hémicelluloses alors que la fraction phénolique se compose d'une macromolécule appelée protolignine. Les macromolécules sont agencées de façon complexe dans la paroi végétale (Himmel, 2008), les macrofibrilles de cellulose étant englobées dans une matrice de protolignine et liées à cette dernière par les hémicelluloses. Divers composés, appelés extractibles, sont piégés dans cette matrice macromoléculaire. Ainsi, la biomasse lignocellulosique comporte une hétérogénéité dans sa composition et sa structure chimique.

La paroi lignocellulosique est constituée de plusieurs couches qui ont été synthétisées à des périodes différentes au cours de la croissance et de la différenciation cellulaire. Ainsi, la paroi végétale lignocellulosique possède aussi une hétérogénéité chimique dans l'espace (Garcia, 2005), l'holocellulose étant majoritaire dans les couches internes alors que la lignine est majoritaire dans les couches externes (Figure A-2).

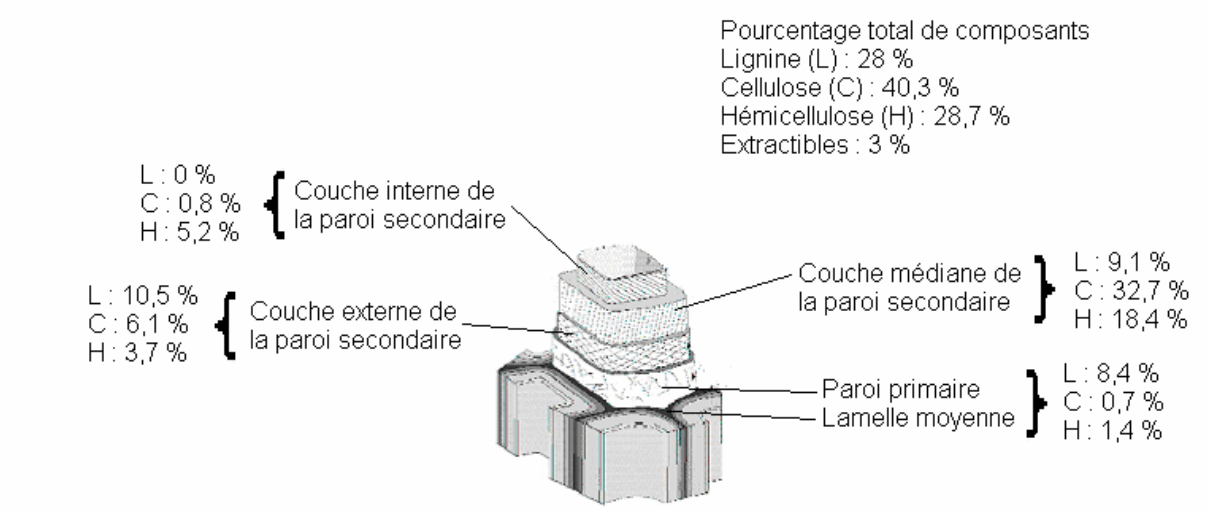


Figure A-2 : Composition chimique des parois cellulaires des trachéides de pin sylvestre (Pinus sylvestris) en pourcentage du poids sec total (Garcia, 2005)

I.2 Une ressource de composition variable

La classification de la biomasse lignocellulosique la plus communément utilisée fait appel à trois groupes principaux qui sont basés sur des critères compositionnels et structuraux (Figure A-3). Les trois groupes principaux sont le bois de conifères (ou résineux), le bois de feuillus et les tiges des plantes herbacées (chaumes de céréales, de bambous, de roseaux, de cannes à sucre).

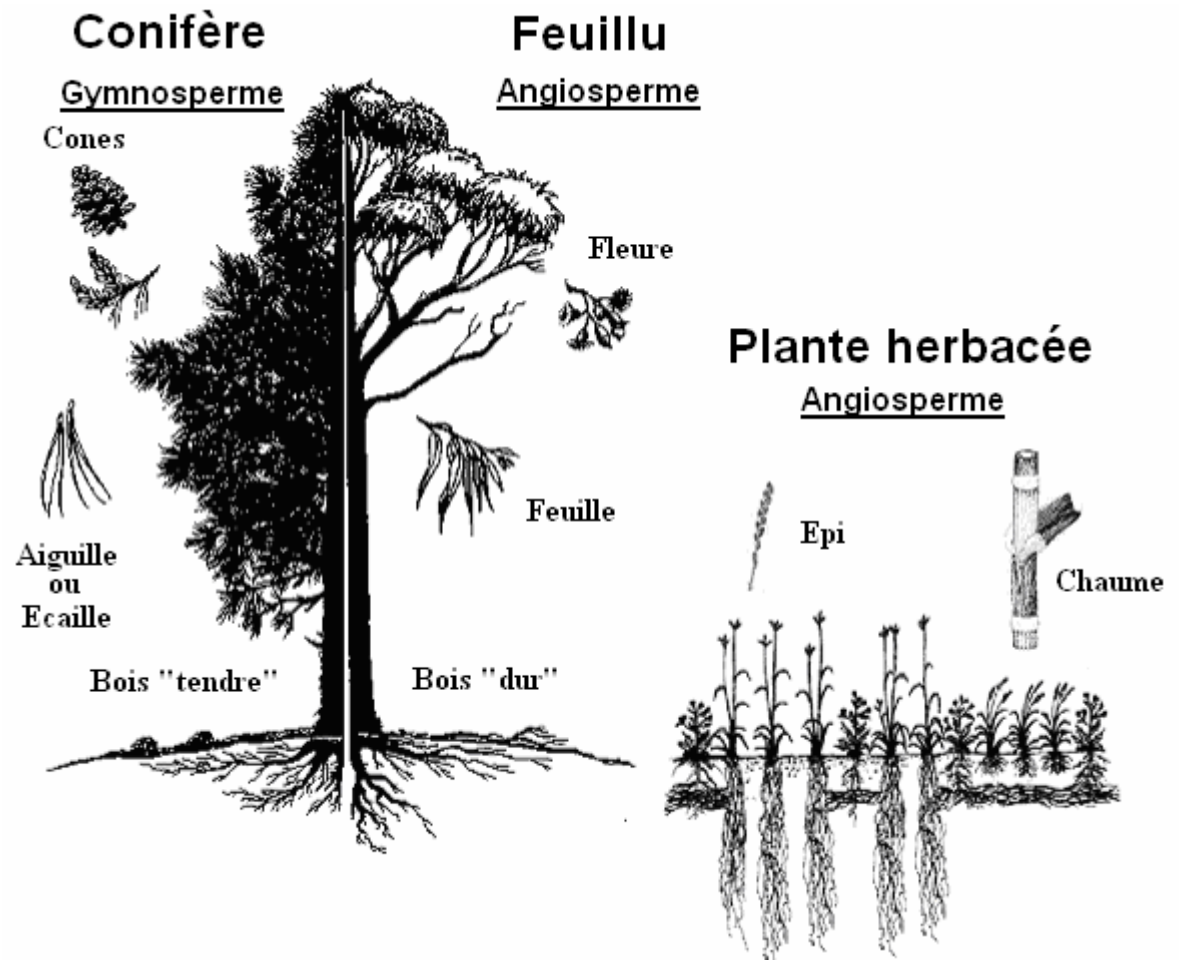


Figure A-3 : Classification de la biomasse lignocellulosique

La détermination compositionnelle qui consiste à déterminer les proportions de chacune des trois fractions macromoléculaires constitutives (cellulose, hémicellulose et lignine) peut se faire par différentes approches expérimentales. L'approche communément utilisée s'inspire des méthodes normalisées TAPPI et NREL (Milne et al., 1992). Le Tableau A-1 présente les proportions en lignocelluloses constitutives des principaux groupes de biomasse lignocellulosique.

Tableau A-1 : Compositions en fractions constitutives (% pds) des trois groupes principaux de biomasse lignocellulosique (Bobleter, 1994)

	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Bois de conifères	40-45	15-30	25-30
Bois de feuillus	40-50	15-30	15-30
Chaumes	30-50	15-40	15-25

La biomasse lignocellulosique se compose approximativement de 50%m/m de cellulose, 25%m/m d'hémicellulose et de 25%m/m de lignine. Le tableau montre que le bois de conifères est le plus riche en lignine, que le bois de feuillus est le plus riche en cellulose alors que les chaumes sont les plus riches en hémicelluloses, mais que les proportions peuvent variées de façon importantes pour un même groupe (Bobleter, 1994). Ainsi, on observe une importante variabilité de la composition en fonction de la provenance de la biomasse. De plus, les différences compositionnelles s'observent aussi entre différentes espèces du même groupe (Milne et al., 1992).

La variabilité compositionnelle s'accompagne aussi d'une variabilité au niveau des structures moléculaires entre les différentes sources de biomasses lignocellulosiques. Les structures moléculaires des différentes lignocelluloses vont ainsi être présentées dans les paragraphes suivants.

I.3 La cellulose

Avec plus de 150 milliards de tonnes bio-synthétisées chaque année, la cellulose est de loin le biopolymère le plus abondant à la surface de la terre. Bien que certaines celluloses soient bio-synthétisées par des bactéries, des algues et même des animaux marins, les celluloses commerciales sont principalement extraites du bois par les procédés de l'industrie du papier. Les plus employés sont les procédés de pulpage chimique dont la première opération consiste à dissoudre la lignine du bois pour en extraire les fibres de cellulose. La pulpe est ensuite traitée par une solution sodique concentrée. Cette solution dissout d'une part la majeure partie des glucides non cellulosiques (mannane, xylane) et d'autre part, les chaînes cellulosiques de très courte longueur. Ainsi, la fraction non soluble correspond à la cellulose. L'ensemble des opérations qui sont requises pour isoler, purifier, solubiliser et broyer la cellulose induit des coupures de chaînes et des modifications structurales des édifices cristallins de la cellulose.

La cellulose est un homopolymère dont le motif monomérique est le glucose dans la configuration D. Les molécules de glucose sont liées de façon linéaire par des liaisons osidiques β-1,4, le motif dimérique constitutif de la cellulose étant le cellobiose. Cette liaison osidique confère aux chaînes de glucose une conformation tridimensionnelle spécifique stabilisée par des liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires (Figure A-4). Les chaînes de glucose s'associent entre elles pour former des microfibrilles.

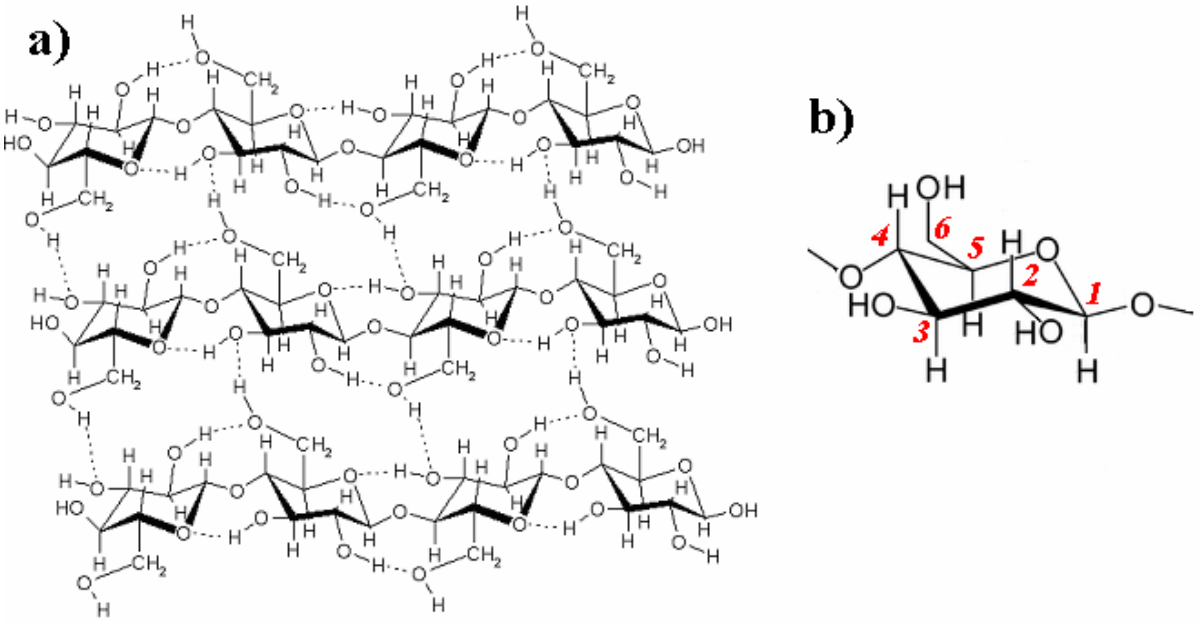


Figure A-4 : a) Structure moléculaire de la cellulose et b) nomenclature de numérotation des carbones des oses

Le degré de polymérisation (DP) des chaînes de glucose de la cellulose se détermine par différentes techniques analytiques dont la mesure de la viscosité intrinsèque, le dosage des chaînes de cellulose et la chromatographie d'exclusion stérique. Les valeurs de DP et de distribution en masses moléculaires vont dépendre du mode de détermination mis en œuvre. Le DP de la cellulose native n'est pas connu du fait que son extraction soit nécessaire au préalable. Le DP des celluloses industrielles peuvent varier de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités monomériques selon son origine, les traitement encourus et le mode de détermination (Atalla et al., 2008)

Les microfibrilles sont constituées d'édifices cristallins ordonnés ainsi que de zones dites amorphes beaucoup plus sensibles aux agressions physiques et chimiques. Les régions cristallines sont constituées par différentes structure cristallines distinctes (Sugiyama et al., 1991). La cellulose comporte de nombreux allomorphes et défauts cristallins. Dans le monde végétal, la cellulose native est synthétisée sous la forme nommée I dont la caractérisation en DRX, en spectroscopie IR et en CP/MAS ^{13}C RMN a montré qu'elle était un composite de deux phases cristallines allomorphiques distinctes appelées Iα et Iβ (VanderHart and Atalla, 1984). Sous l'action d'agents chimiques, la cellulose peut prendre d'autres formes cristallines, plus de cinq formes différentes ayant été identifiées jusqu'alors. Le taux de cristallinité est généralement déterminé par DRX et permet d'évaluer la proportion en édifices cristallins par rapport aux zones amorphes. Ainsi, les propriétés cristallins de la cellulose dépendent aussi de la source, du mode d'obtention et du mode de détermination (Ribet, 2003).

I.4 Les hémicelluloses

Contrairement à la cellulose, l'hémicellulose est une famille de composés hétéropolysaccharidiques variés. Les unités monomériques de ces macromolécules glucidiques sont des pentoses (principalement xylose et arabinose), des hexoses (principalement glucose, mannose, galactose, rhamnose et fucose) et des acides carboxyliques (principalement les acides mannuronique et galacturonique). Les unités monomériques sont assemblées en chaînes ramifiées et constituent des macromolécules de nature amorphe qui diffèrent par les associations diverses d'oses et d'acides glucidiques, de degré de polymérisation variant de quelques dizaines à plusieurs centaines d'unités monomériques (Bobleter, 1994).

Parmi les hémicelluloses les plus communes, se distinguent les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes, polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est principalement constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. Ces chaînes peuvent être soit ramifiées par le greffage d'autres unités glucidiques ou de groupements acétyles, soit entrecoupées par l'incorporation d'autres sucres dans les chaînes. Chez les graminées, l'arabino-glucurono-xylane est le type majoritaire d'hémicelluloses, chez les conifères on retrouve principalement le type galacto-gluco-mannane alors que chez les feuillus, c'est le type glucorono-xylane qui est majoritaire (Harris and Stone, 2008).

Le rôle structural de l'hémicellulose est le pontage des microfibrilles de cellulose avec la matrice de lignine, les pectines et d'autres composés des parois et des membranes cellulaires. Ainsi, il existe des liaisons chimiques plus ou moins fortes entre les différentes fractions constitutives des parois végétales lignocellulosiques, de nombreuses liaisons esters et éthers ayant été caractérisées entre l'holocellulose et la lignine (Harris and Stone, 2008; Ralph et *al*., 1992a; Ralph et *al*., 1992b).

I.5 La lignine

I.5.a Les différents types de lignine

- **La protolignine**

La protolignine est le terme désignant la matrice macromoléculaire de lignine dans son environnement chimique natif de la biomasse lignocellulosique. Il s'agit d'un composé chimique encore mal défini dont les connaissances moléculaires sont toujours en évolution (Davin et *al*., 2008; Janshekar and Fiechter, 1983; Lebo et *al*., 2001; Lin and Dence, 1992; Ralph, 1999; Reale et *al*., 2004; Saake and Lehnen, 2007; Zakzeski et *al*., 2010). La protolignine est décrite comme une macromolécule tridimensionnelle abondamment branchée, constituée de motifs aromatiques de type phénoliques, substitués par des groupements méthoxyles et alkyles, ces motifs étant connectés entre eux par des liaisons éthers et des liaisons entre atomes de carbone.

La protolignine serait formée dans les parois végétales par la polymérisation enzymatique radicalaire extracellulaire de trois précurseurs principaux que sont les alcools coumarylique, coniférylique (guaiacylique) et sinapylique (syringylique) (Figure A-5). Ces précurseurs, appelés monolignols ou alcools *p*-hydroxycinnamiques, seraient synthétisés à partir de la phenylalanine au cours du métabolisme cellulaire (Harwood, 1997).

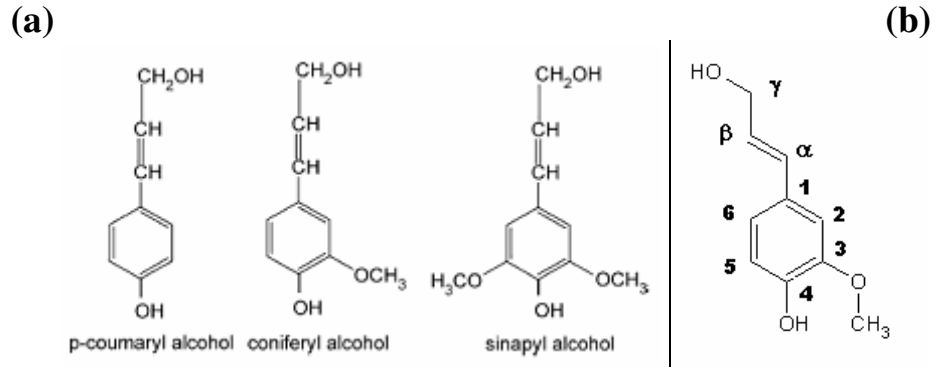


Figure A-5 : (a) Précurseurs monolignols (alcools *p*-hydroxycinnamiques) de la lignine : alcools coumarylique, coniférylique (guaiacylique) et sinapylique (syringylique), (b) exemple de la nomenclature

La biosynthèse radicalaire entraînerait la formation de polymères avec une absence d'ordre dans la répétitivité des unités constitutives et une multitude de motifs, de liaisons et de fonctions chimiques (Freudenberg, 1949). La représentation moléculaire exacte de la protolignine est encore controversée à cause, d'une part, de la nécessité d'extraire la lignine de son environnement natif pour la caractériser, ce qui entraîne sa déstructuration et d'autre part, de l'évolution des techniques analytiques de caractérisation.

- **Les lignines analytiques**

Les lignines analytiques sont extraites par des procédés lents et peu dénaturant. Björkman en 1956 a mis au point un protocole d'extraction par un mélange d'eau et de dioxane suivi d'une série de purifications par recristallisation (Björkman, 1956; Bjorkman, 1957). Cette lignine est appelée MWL (Milled Wood Lignin) et représente la lignine

analytique de référence pour les auteurs qui étudient la structure chimique de la protolignine. D'autres procédés permettent d'augmenter le rendement d'extraction par l'action d'autres solvants et d'enzymes, les plus utilisés étant à l'origine des lignines appelées DWL (Dissolved Wood Lignin), CEL (Cellulolytic Enzyme Lignin) et EMAL (Enzymatic Mild Acidolysis Lignin). L'avantage de ces lignines analytiques est l'abondance des données structurales publiées dans la littérature car elles servent de composés d'étude pour représenter la protolignine. Cependant, ces composés ne sont pas disponibles dans le commerce et leur obtention nécessite du matériel expérimental spécifique et s'accompagne de très une faible productivité.

- **Les lignines techniques**

Les lignines techniques sont des préparations industrielles provenant de l'industrie du bois. Elles sont donc disponibles commercialement en grandes quantités. Ces lignines s'obtiennent par différents procédés de pulpage utilisé pour les isoler de l'holocellulose. Le pulpage peut se faire soit par une action chimique ou soit par une action physique. Parmi les principales lignines techniques, se distinguent les lignines Kraft, les lignosulfonates, les lignines alcalines, les lignines organosolves et les lignines explosées à la vapeur. Les modes d'extraction étant fortement dénaturants, la structure chimique originale de la lignine est fortement modifiée et altérée. Les modifications structurales vont dépendre du mode de pulpage mis en œuvre. Par exemple, les lignines Kraft et les lignosulfonates vont contenir des quantités importantes de soufre (Saake and Lehnen, 2007). Les données sur les propriétés et les structures chimiques des lignines techniques sont pratiquement inexistantes dans la littérature.

I.5.b La structure moléculaire des lignines

L'étude de la structure moléculaire des protolignines se fait à l'aide des lignines analytiques car elles seraient peu déstructurées. Les premières approches utilisées pour caractériser les lignines analytiques étaient des méthodes de dégradations chimiques, telles que l'acidolyse, la thioacidolyse, l'ozonolyse, l'oxydation par le nitrobenzène, l'oxyde cuprique ou les permanganates, suivies de l'analyse des produits. Ces méthodes sont encore couramment employées (Lu and Ralph, 1997b; Lu and Ralph, 1997a). D'autres approches comme la pyrolyse analytique couplée à la chromatographie en phase gazeuse ont aussi été développées pour déterminer la structure chimique des lignines (Izumi and Kuroda, 1997; Meier and Faix, 1992). Cependant, ces méthodes ont le désavantage de dégrader la lignine avant de caractériser ses constituants. L'émergence récente dans le domaine des lignines des spectrométries de masse et des spectroscopie RMN qui ont notamment l'avantage de caractériser directement la lignine sans dégradation, a permis d'identifier des motifs structuraux inconnus jusqu'alors (Reale et al., 2004). Ainsi, la structure chimique exacte des protolignines est encore controversée, les connaissances étant en constante évolution avec l'émergence et le perfectionnement des méthodes de caractérisation (Lin and Dence, 1992; Ralph, 1999).

L'état actuel des connaissances sur les lignines analytiques décrit ces dernières comme des macromolécules qui seraient constituées majoritairement de motifs monomériques de type propène-méthoxy-phénols. Les motifs monomériques phénoliques auraient un degré de méthoxylation variant de 0 à 2, les carbones méthoxylés se trouvant en position 3 et 5 de la nomenclature présentée dans la Figure A-5. Le motif le plus abondant serait le motif

monométhoxylé guaïcyl qui représenterait environ 95% des motifs phénoliques de la lignine des conifères (Lebo et al., 2001). Les motifs monomériques phénoliques seraient liés entre eux par des liaisons éthers et des liaisons entre atomes de carbone (Saake and Lehnen, 2007). Les différents types de liaisons actuellement identifiables et quantifiables (particulièrement par RMN) sont présentées dans la Figure A-6. La liaison la plus représentée serait la liaison β-O-4 et compterait en moyenne pour environ 40% des liaisons inter-monomériques (Lebo et al., 2001). La proportion de l'ensemble des liaisons carbone inter-monomériques, aussi appelée taux de condensation, représenterait en moyenne environ 30% des liaisons inter-monomériques (Lebo et al., 2001).

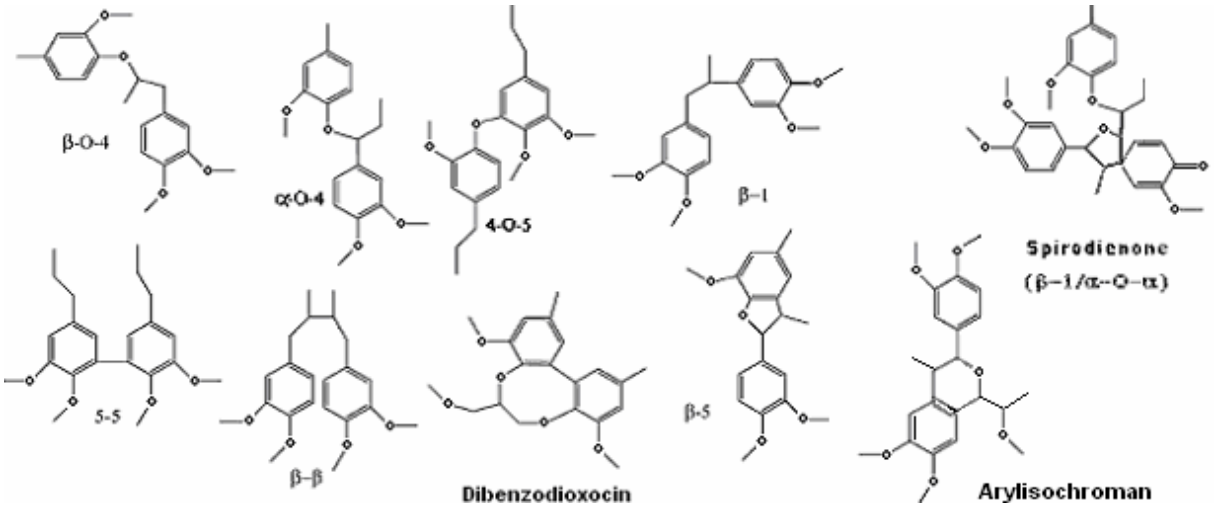


Figure A-6 : Principales liaisons intermonomériques actuellement connues des motifs propène-métoxy-phénols de la lignine (Capanema et al., 2005)

La protolignine comporterait un certain nombre de motifs monomériques phénoliques en positions terminales. Ces extrémités libres serait à l'origine de fonctions organiques libres dans la macromolécule, telles que des fonctions hydroxyles, carbonyles, acides carboxyliques et esters (Ralph, 1999). Les différentes fonctions chimiques terminales actuellement identifiables et quantifiables sont présentées dans la Figure A-7.

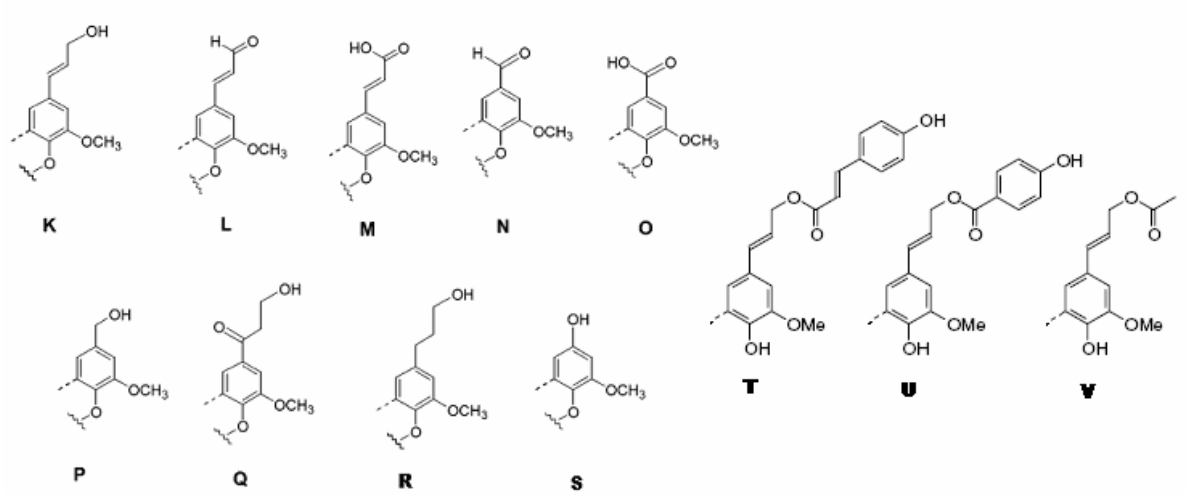


Figure A-7 : Principales fonctions chimiques des extrémités libres actuellement connues : énol (K), énal (L), acide férulique (M), benzaldéhyde (N), acide benzoïque (O), alcool (P et R), aldol (Q), phénol (S) (Capanema et al., 2005), esters (T, U et V) (Ralph, 1999)

Différentes structures de protolignine ont été proposées dans la littérature à partir des résultats de caractérisation. Autrefois abondamment ramifiées et composées principalement de liaisons β-O-4, α-O-4, β-5 et β-β (Alder, 1977; Nimz, 1974), les structures qui sont actuellement proposées suites aux données de RMN (Capanema et al., 2005; Evtuguin et al., 2001; Kilpelaeinen et al., 1994) et de simulation moléculaire (Jurasek, 1995; Zhang and LeBoeuf, 2009) ont maintenant une structure plus linéairisées et constituées de nombreuses liaisons du type spirodiènone et dibenzodioxine (Zakzeski et *al*., 2010). La Figure A-8 présente un exemple de schéma proposé pour la protolignine de bois de conifère.

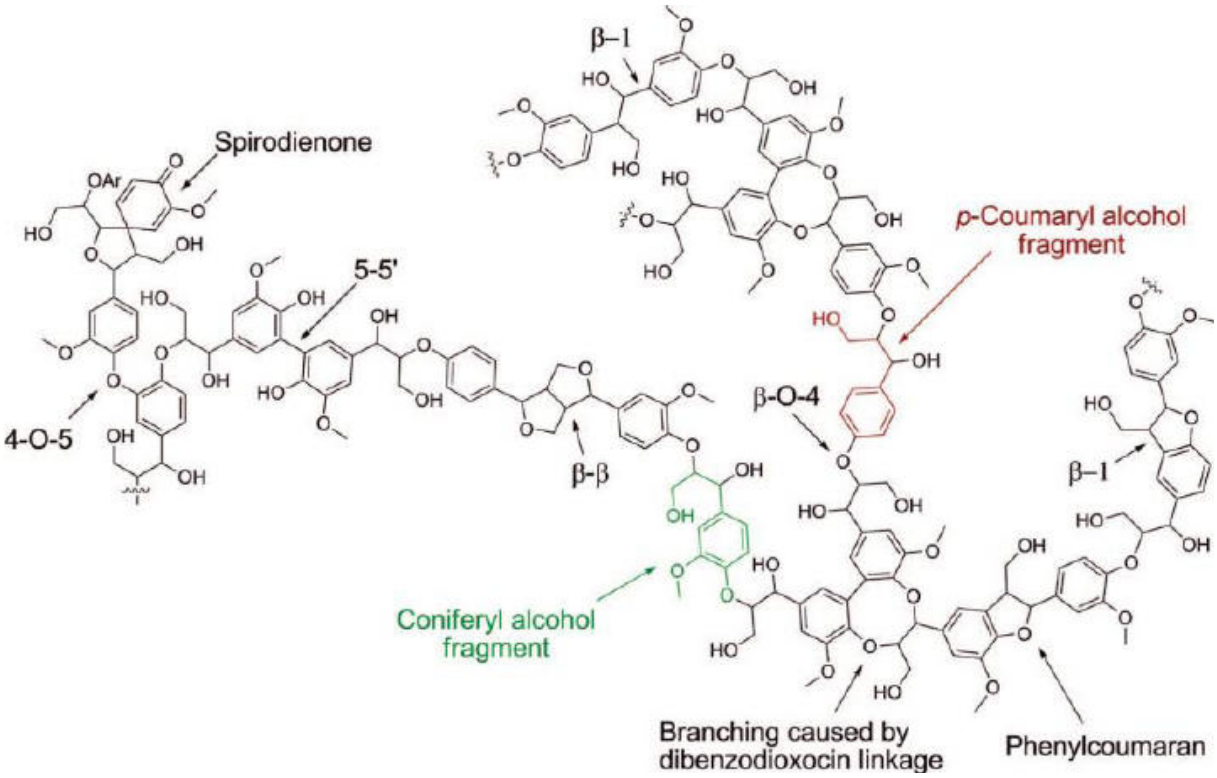


Figure A-8 : Schéma proposé pour la structure chimique de la protolignine de bois de conifère (Zakzeski et *al*., 2010)

I.5.c <u>*Une variabilité structurale des différentes lignines*</u>

Les lignines font apparaître de nombreux motifs moléculaires structuraux. L'étude de lignines provenant de différentes biomasses lignocellulosiques montre que de nombreuses combinaisons différentes de ces motifs structuraux existent dans le monde végétal. La caractérisation structurale des lignines apporte essentiellement des données sur les masses moléculaires, les types et les quantités de motifs phénoliques méthoxylés, les liaisons intermonomériques présentes et les fonctions chimiques des extrémités libres. Une formule chimique monomérique en $C_9H_xO_y(OCH_3)_z$ peut aussi être déterminée. Elle traduit la composition élémentaire moyenne d'une unité monomérique dans le cas où la lignine est considérée comme un polymère de motif monomérique propène-méthoxy-phénol.

Ces données structurales vont dépendre des méthodes de caractérisation qui sont utilisées pour étudier les lignines. Cependant, une standardisation des méthodes de

caractérisation structurale des lignines n'a jamais été réalisée du fait que celles-ci évoluent constamment ainsi que les connaissances sur la structure moléculaire des lignines.

Pour exemple, le Tableau A-2 recense les proportions des différentes liaisons intermonomériques, les groupements chimiques et les formules monomériques déterminés pour une lignine analytique d'épicéa et de hêtre (Saake and Lehnen, 2007).

Tableau A-2 : Proportions des liaisons intermonomériques (en %), des groupements chimiques (pour 100 unités C9) et les formules chimiques monomériques des lignines d'épicéa (conifère) et de hêtre (feuillu) (Saake and Lehnen, 2007)

Structures moléculaires	Lignine d'épicéa	Lignine de hêtre
β-O-4	39-48	32-37
α-O-4	11-16	28-32
β-5	6-10	8
β-β	7-10	6
5-5	7-9	2
4-O-5	6-7	2
β-1	2	16
α-5	7,2	/
α-β	/	4
OH Aliphatique	92-98	88
OH Benzylique	18	4
OH Phénolique	29	16
Groupement cétone	14	16
Groupement Aldéhyde	3	4
Groupement Méthoxyle	92	136
Formule monomérique	$C_9H_{7,95}O_{2,4}(OCH_3)_{0,92}$	$C_9H_{7,10}O_{2,41}(OCH_3)_{1,36}$

Des différences structurales importantes entre la lignine de conifères et celle de feuillus peuvent s'observer au niveau des liaisons intermonomériques mais aussi au niveau des fonctions chimiques. Une différence importante peut s'observer notamment pour les proportions de groupement méthoxyle. Cette différence provient du fait que les lignines de conifères sont principalement constituées de motifs guaiacyls, celles des feuillus de motifs guaiacyls et syringyls alors que les herbes sont principalement constituées des trois motifs guaiacyls (G), syringyls (S) et coumaryls (H) (Saake and Lehnen, 2007). Ainsi, de même que dans le cas des hémicelluloses, la structure moléculaire de la protolignine va dépendre de la biomasse lignocellulosique dans laquelle elle se trouve.

De plus, une autre source de variabilité des lignines peut être mise en cause. La protolignine est la fraction la plus difficile à extraire de la matrice lignocellulosique. Son isolation complète et non destructrice n'est pas possible. En effet, elle est intimement liée avec l'holocellulose dans les parois secondaires des cellules végétales. L'extraction de la protolignine entraîne sa dénaturation et donc des modifications moléculaires qui vont dépendre de la technologie mise en œuvre. Ainsi, différentes lignines analytiques et techniques peuvent être distinguées en fonction du mode d'extraction utilisé.

Le Tableau A-3 montre les propriétés d'une lignosulfonate, d'une lignine Kraft et d'une lignine organosolve (Lebo et al., 2001).

Tableau A-3 : Propriétés des principales lignines techniques (Lebo et al., 2001)

	Lignosulfonates	Lignine Kraft	Lignine organosolve
Masse molaire (g/mol)	20000-50000	2000-3000	< 1000
polydispercité	6-8	2-4	2,4-6,4
Formule chimique monomérique	conifère : $C_9H_{8,5}O_{2,5}(OCH_3)_{0,85}(SO_3H)_{0,4}$ feuillu : $C_9H_{7,5}O_{2,5}(OCH3)_{1,39}(SO_3H)_{0,6}$	conifère : $C_9H_{8,5}O_{2,1}S_{0,1}(OCH3)_{0,8}(CO_2H)_{0,2}$	feuillu : $C_9H_{8,53}O_{2,45}(OCH_3)_{1,04}$
Masse molaire d'une unité monomère (g/mol)	conifère : 215 feuillu : 254	conifère : 180	feuillu : 188
Quantité de sulfonate titrée (meq/g)	1,25-2,5	0	0
Quantité de sulfure organique (%)	4-8	1-1,5	0
Solubilité	eau	eau basique (pH > 10,5) DMF, méthylcellosolve, dioxane, acétone	solvants organiques
Fonctions organiques (% de C9)	hydroxyles phénoliques (2%) sulfonates (17,5%) méthoxyles (12,5%) carboxyles (0,6%) quelques catéchols et chaînes latérales saturées	hydroxyles phénoliques (4%) carboxyles (5%), quelques catéchols et chaînes latérales saturées	/

I.6 Les extractibles

Par définition, les extractibles sont des composés chimiques pouvant être directement extraits de la matrice lignocellulosique par solubilisation dans des solvants. Ce terme englobe un très large éventail de substances chimiques (plusieurs milliers de composés différents), la plupart provenant de l'intérieur des cellules végétales et des lamelles moyennes de celles-ci. Les extractibles majeurs de la biomasse lignocellulosique sont des composés organiques comme les résines (colophane, essence de térébenthine), les lipides (acides gras, triglycérides), les terpènes, les tannins, les pectines, les protéines ainsi que des sels essentiellement des éléments Na, K, P, Cl, Si, Mg (Phyllis, 2003; Vassilev et al., 2010).

Les extractibles représentent généralement moins de 10%m/m de la masse sèche de la biomasse lignocellulosique (Milne et al., 1992). Comme ce sont des composés très diversifiés qui se trouvent en faibles quantités par rapport aux autres constituants, ils sont souvent négligés dans la composition de la biomasse lignocellulosique. Toutefois, ils peuvent avoir une influence non négligeable sur la réactivité de la biomasse en conversion hydrothermale car les inorganiques ont des effets catalytiques et les extractibles organiques peuvent influencer les voies réactionnelles de conversion des lignocelluloses (Kruse et al., 2005; Yanik et al., 2007).

I.7 Conclusion sur la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable d'origine végétale. Cependant, ce matériau est difficile à transformer et à étudier du fait de trois principales particularités : sa structure solide macromoléculaire, son hétérogénéité chimique et ses diversités structurales et compositionnelles.

La biomasse lignocellulosique, à l'échelle cellulaire, est un ensemble de parois végétales, et à l'échelle moléculaire, essentiellement constituée d'un complexe polymérique composite d'une fraction glucidique, l'holocellulose dont se distingue la cellulose des hémicelluloses, et d'une fraction phénolique, la protolignine. Cette nature macromoléculaire composite peut avoir des conséquences importantes sur le comportement de cette ressource lors de sa conversion hydrothermale notamment au niveau des phénomènes de transfert. Il existe de nombreuses lacunes dans la littérature sur la composition de la biomasse lignocellulosique et sur la structure moléculaires de ses constituants. L'étude compositionnelle et structurale des lignocelluloses nécessitant de les extraire de leur matrice lignocellulosique d'origine, leur caractérisation se fait sur des composés qui ont subi des modifications chimiques. De plus, les connaissances sont en perpétuelle évolution avec le développement de nouvelles techniques et méthodes de caractérisation. Ainsi, les lignocelluloses sont des composés encore mal connus. L'état actuel des connaissances décrit la cellulose comme un polymère homoglucidique de glucose semi-cristallin alors que les hémicelluloses seraient des chaînes branchées hétéroglucidiques de pentoses et d'hexoses amorphes. La protolignine serait une macromolécule tridimensionnelle polyphénolique. Les grandes différences physico-chimiques entre ces trois constituants lignocellulosiques sont à l'origine d'une hétérogénéité chimique de la biomasse lignocellulosique. Les constituants lignocellulosiques ayant des propriétés différentes, ils vont avoir des réactivités différentes. De plus, chaque végétal a une composition et une structure moléculaire uniques car elles proviennent de son bagage génétique et de l'influence de son environnement.

L'objet de cette thèse est de comprendre l'impact de la composition et de la structure moléculaire sur la réactivité de la biomasse lignocellulosique. Cependant, au vu de la complexité du matériau, une approche simplificatrice à l'aide de composés modèles devra être mise en place. Or, les différents constituant de la biomasse lignocellulosique, aussi appelés lignocelluloses, sont nombreux et diversifiés, pas tous disponibles dans le commerce et ne possèdent pas toujours les mêmes propriétés physico-chimiques que les lignocelluloses dans leurs environnement natif. Ainsi, le choix des lignocelluloses modèles sera une étape clef de la méthodologie expérimentale d'étude de la conversion hydrothermale des lignocelluloses.

II La Conversion hydrothermale des lignocelluloses

II.1 L'eau proche du point critique

Proche de son point critique, l'eau possède des propriétés physico-chimiques singulières par rapport à d'autres milieux réactionnels. Ces propriétés vont avoir d'importantes influences sur les réactions qui ont lieu dans ce milieu (Clifford, 1999; Loppinet-Serani et *al.*, 2010). L'eau proche du point critique peut aussi être appelée milieu hydrothermal. L'objectif de ce paragraphe est de montrer que du fait de ses propriétés thermo-physicochimiques uniques, le milieu hydrothermal joue le rôle d'un solvant qui favorise la conversion

thermochimique des macromolécules lignocellulosiques et qu'il prend aussi part aux réactions chimiques qui accompagnent les conversions en jouant ainsi un rôle de réactif.

II.1.a *États de l'eau proche du point critique*

L'état physique d'un corps pur est fonction de l'environnement dans lequel il se trouve. Ces phases sont généralement les états les plus stables dans des conditions données et peuvent se représenter dans un diagramme fonction de variables d'états telles que la pression (P), la température (T) et la masse volumique (ρ). Ces variables d'états qui permettent de définir l'état du corps pur ne sont pas indépendantes les unes des autres car elles sont reliées par une équation d'état du type f(P, T, v) = 0. Dans un espace tridimensionnel, l'équation d'état correspond à une surface, dont chaque point représente un état du système. Le diagramme de phase schématique de l'eau pure en fonction de la pression, la température et le volume molaire est présenté dans la Figure A-9 (Beslin et al., 1998).

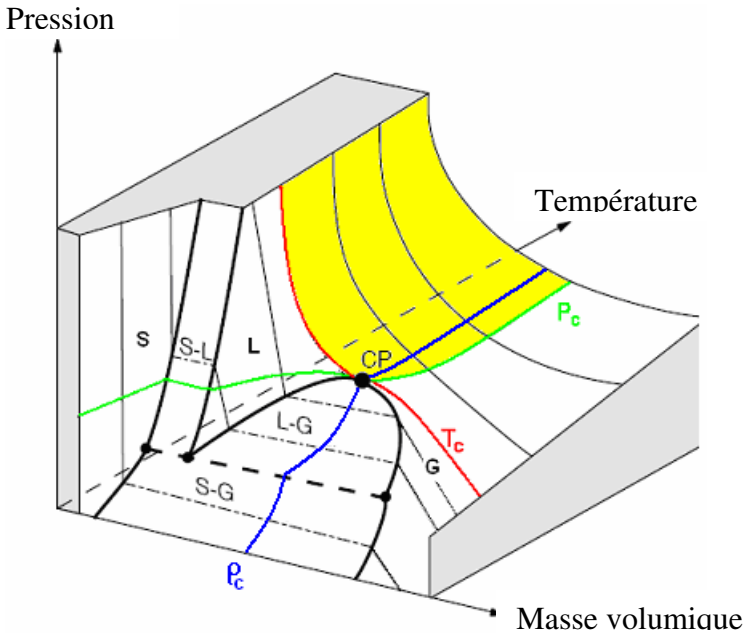


Figure A-9 : Diagramme d'état tridimensionnel de l'eau (S : solide, L : liquide, G : gaz, CP : point critique, Tc : température critique, Pc : pression critique, ρc : masse volumique critique) (Beslin et al., 1998)

Le domaine fluide supercritique représenté en jaune sur la Figure A-9 est atteint lorsque le gaz est compressé à une pression supérieure à sa pression critique ou lorsque le liquide est chauffé au-dessus de sa température critique. Les coordonnées critiques de l'eau pure sont respectivement de 374,1°C, 22,1 MPa et 317 $kg.m^{-3}$ pour la température, la pression et la masse volumique.

Le diagramme de phase isochore de l'eau pure est représenté dans la Figure A-10 (Beslin et al., 1998). Des chemins isochores pour des masses volumiques comprises entre 100 et 1000 $kg.m^{-3}$ sont représentés sur ce diagramme. Un chemin isochore correspond au déplacement dans le diagramme pression-température d'un système constitué d'une masse donnée d'eau dans un volume défini constant.

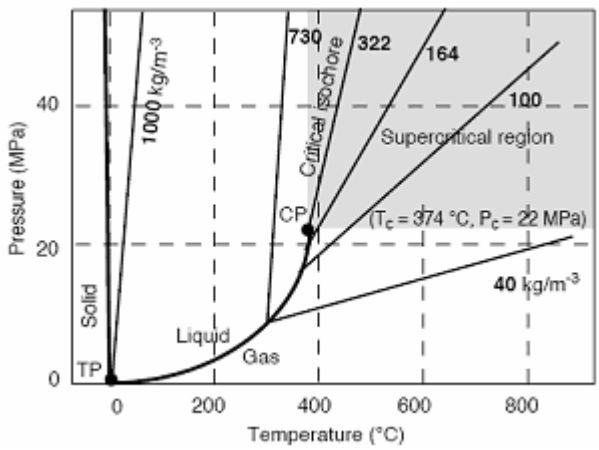


Figure A-10 : Diagramme de phase isochore de l'eau pure représentant les isochores pour différentes masses volumiques (TP : point triple, CP : point critique) (Beslin et al., 1998)

Le diagramme montre quatre régions différentes de travail expérimental autour du point critique. La première est la courbe reliant le point triple au point critique : dans ces conditions, le système est biphasique liquide-gaz et avec l'augmentation de la pression et de la température, la masse volumique de la phase liquide diminue alors que celle de la phase gaz augmente jusqu'à atteindre la même valeur aux coordonnés critiques. Les trois autres régions correspondent à des systèmes monophasiques. Ainsi, dans ces conditions, l'eau constitue un milieu homogène. Lorsque la pression et la température sont supérieures aux coordonnées critiques, l'eau est dans son état supercritique et ses propriétés sont intermédiaires entre celles d'un gaz et celles d'un liquide. Lorsque l'eau monophasique se trouve proche de sa pression critique mais à une température inférieure à sa coordonnée critique, il possède des propriétés similaires à celles du fluide supercritique et est appelé « fluide subcritique » ou « liquide dense ». Au contraire, lorsque l'eau monophasique se trouve proche de sa température critique mais à une pression inférieure à sa coordonnée critique, celle-ci se trouve dans un état « gazeux pressurisé ».

II.1.b Propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal

L'eau est proche de son point critique pour des températures et des pressions importantes. Par conséquent, du point de vue microscopique, les molécules d'eau se trouvent dans des environnements différents de ceux des conditions ambiantes. Dans les conditions ambiantes, à l'état liquide les molécules d'eau possèdent d'importantes liaisons hydrogène entre elles qui sont quasiment inexistantes à l'état gazeux. Sous l'effet de la température, les liaisons hydrogène diminuent alors que sous l'effet de la pression, elles ne disparaissent pas totalement (Akiya and Savage, 2002). Par conséquent, bien que l'étude de la structure moléculaire des fluides supercritiques est complexe, il est communément admis que l'eau proche de son point critique serait un mélange de molécules libres de liaisons hydrogène et de petits clusters de molécules en interactions. Cette particularité attribue des propriétés physicochimiques très singulières au milieu hydrothermal qui peuvent être avantageuses pour les réactions chimiques qui ont lieu dans ces milieux, par exemple des phénomènes de transfert et la solubilité des composés organiques.

- **Propriétés de transport comprises entre celles d'un liquide et celles d'un gaz**

La diminution des interactions entre les molécules d'eau a pour conséquence une diminution de la masse volumique et de la viscosité. Les ordres de grandeur des masses volumiques et des viscosités pour les liquides, les gaz et les fluides supercritiques sont présentés dans le Tableau A-4 (Beslin et al., 1998).

Tableau A-4 : Ordres de grandeurs des masses volumiques, viscosités et diffusivités des liquides, des gaz et des fluides supercritiques (SC) (Beslin et al., 1998)

	Liquide	Fluides supercritiques	Gaz
Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	10^3	100-800	1
Viscosité (Pa.s)	10^{-3}	10^{-5}-10^{-4}	10^{-5}
Diffusivité ($m^2.s^{-1}$)	10^{-9}	10^{-8}-10^{-7}	10^{-5}

Ainsi, l'eau supercritique possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et celles d'un gaz. Le milieu hydrothermal a une masse volumique relativement importante par rapport à un gaz, ce qui lui apporte les propriétés de milieu réactionnel proches de celles des liquides avec toutefois une viscosité relativement faible. Par conséquent, les diffusions de matière et de chaleur se font rapidement comme dans les gaz, ce qui permet d'éviter les limitations réactionnelles induites par les phénomènes de transfert.

- **Capacité à solubiliser les composés organiques**

Dans les conditions ambiantes, la valeur de la constante diélectrique de l'eau est proche de 80 (Fernandez et al., 1997), ce qui traduit son important pouvoir dissociant. Par conséquent, les gaz et les hydrocarbures sont peu solubles dans l'eau dans les conditions ambiantes alors qu'au contraire les composés ioniques le sont fortement. Cependant, proche du point critique, la diminution des interactions moléculaires cause une diminution du pouvoir dissociant. Ainsi, l'eau proche du point critique possède une valeur de constante diélectrique d'environ 15, soit une valeur semblable à celles de solvants organiques comme le méthanol, l'acétone ou le THF dans les conditions ambiantes. Par conséquent, l'eau proche du point critique un pouvoir solvant important pour les composés organiques mais un faible pouvoir solvant pour les composés ioniques. Ainsi, certains composés organiques non miscibles dans l'eau dans les conditions ambiantes sont totalement solubles dans le milieu hydrothermal (Weingärtner and Franck, 2005). Pour ces composés, les réactions organiques se font donc en milieu homogène en absence de discontinuité comme se serait le cas dans les conditions ambiantes.

Le pouvoir solvant favorise ce que l'on appelle l'effet cage. L'idée traduite par ce terme résulte du fait que le solvant va former une « cage » autour du soluté. Les vitesses de réaction de ce soluté vont dépendre de cette « cage » de solvant. Plus l'intimité du solvant avec le soluté est importante, moins le soluté a d'interactions avec les autres solutés. Ce phénomène a une importance particulière dans les mécanismes réactionnels car il permet de limiter les recombinaisons radicalaires (Akiya and Savage, 2002).

- **Propriétés de « catalyseur acido-basique »**

L'eau est un ampholyte, c'est une espèce qui peut se comporter à la fois comme un acide et comme une base. L'eau se dissocie partiellement pour former deux espèces ioniques :

l'ion oxonium H_3O^+ (ou hydronium) et l'ion hydroxyde OH^-. Cette réaction s'appelle l'autoprotolyse et peut être caractérisée par le produit ionique de l'eau Ke correspondant au produit des concentrations en ions oxonium et hydroxyde (Équation A-1).

Équation A-1 : $$Ke = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$$

La dissociation de l'eau étant endothermique, la température a donc un effet favorisant de sa dissociation. Cependant, comme proche du point critique la masse volumique et la constante diélectrique de l'eau diminuent, les espèces ioniques sont moins stables dans le milieu. Par conséquent, les deux effets se combinent ce qui est à l'origine d'évolutions importantes du produit ionique proche du point critique de l'eau. Le produit ionique du milieu hydrothermal peut varier d'environs 10^{-11} à 10^{-20} alors qu'il est 10^{-14} dans les conditions ambiantes. Par conséquent, le milieu hydrothermal peut soit jouer son rôle de donneur et d'accepteur de proton de manière plus efficace que dans les conditions ambiantes et ainsi catalyser les réactions qui font intervenir des échanges de protons, soit perdre totalement cette propriété.

- **Évolutions des propriétés physicochimiques avec les conditions de pression et de température**

La Figure A-11 présente les évolutions de la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ε) et le produit ionique (Ke) de l'eau pure avec la température entre 300 et 400°C pour une pression constante de 25 MPa.

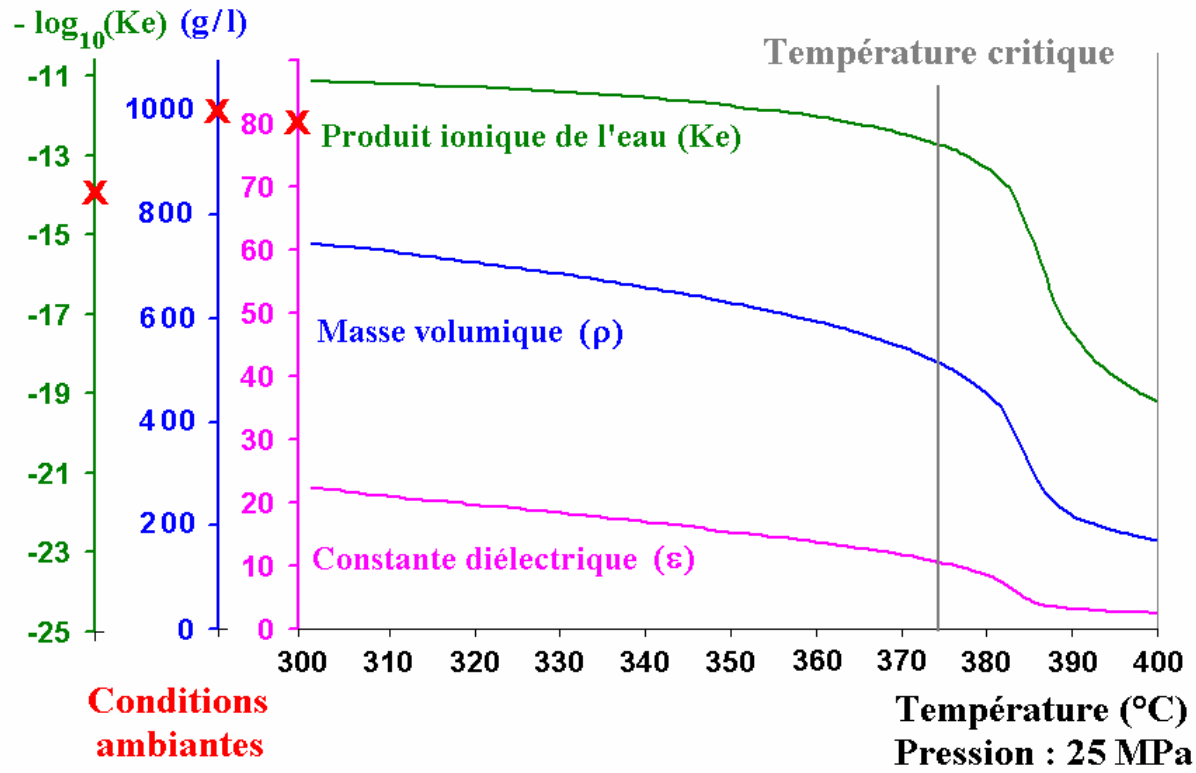


Figure A-11 : Évolution de la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ε) et du produit ionique de l'eau (Ke) en fonction de la température à 25 MPa

Pour une pression de 25 MPa proche de la pression critique de l'eau, lorsque la température passe du domaine subcritique au domaine supercritique, d'importantes variations de la masse volumique, la constante diélectrique et du produit ionique sont observées. Ces propriétés varient avec l'augmentation de la température sans discontinuité de l'état subcritique à l'état supercritique avec une évolution décroissante. Entre 200 et 400°C, la masse volumique varie respectivement de 800 à 100 $kg.m^{-3}$ (Linstrom and Mallard, 2005). La constante diélectrique des milieux aqueux sub- et supercritiques varie entre 200 et 400°C de celle d'un solvant moyennement dissociant comme le méthanol, dont la constante diélectrique est égale à 30, à celle d'un solvant non dissociant comme le diéthyléther, dont la constante diélectrique est égale à 4,3 (Fernandez et al., 1995; Fernandez et al., 1997). Le produit ionique de l'eau est de l'ordre de 10^{-11} et de 10^{-20} respectivement dans les domaines subcritique et supercritique (Marshall and Franck, 1981). Ainsi, dans le domaine subcritique l'autoprotolyse de l'eau est plus importante que dans les conditions ambiantes et pratiquement inexistante dans le domaine supercritique. Ainsi, l'eau subcritique sera le siège d'effets catalytiques acido-basiques plus importants que l'eau supercritique. Les propriétés du milieu hydrothermales peuvent être ajustées avec l'augmentation de la température de manière continue depuis celles d'un solvant organique légèrement dissociant et précurseur de catalyseurs acido-basiques jusqu'à celles d'un solvant organique non dissociant.

La Figure A-12 et le Figure A-13 présentent les évolutions de la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ε) et le produit ionique (Ke) de l'eau pure avec la pression pour des températures constantes de 350 et 380°C respectivement.

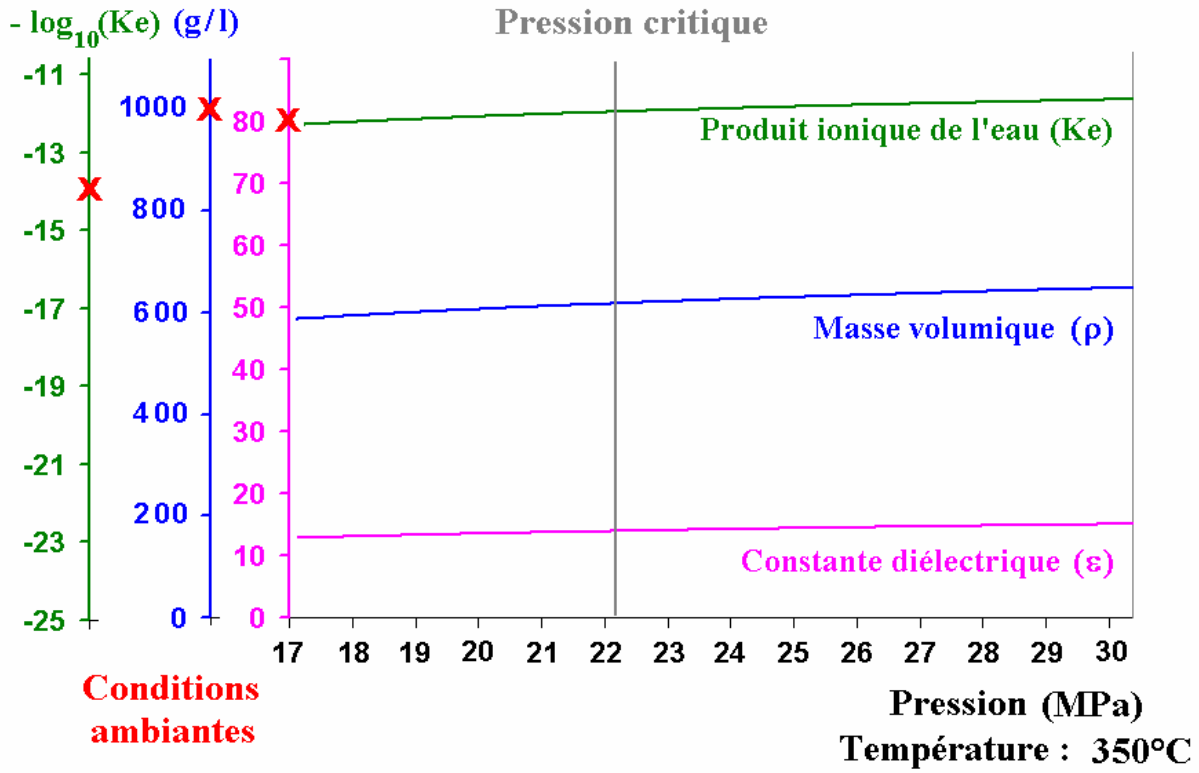


Figure A-12 : Évolution de la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ε) et du produit ionique de l'eau (Ke) en fonction de la pression à 350°C

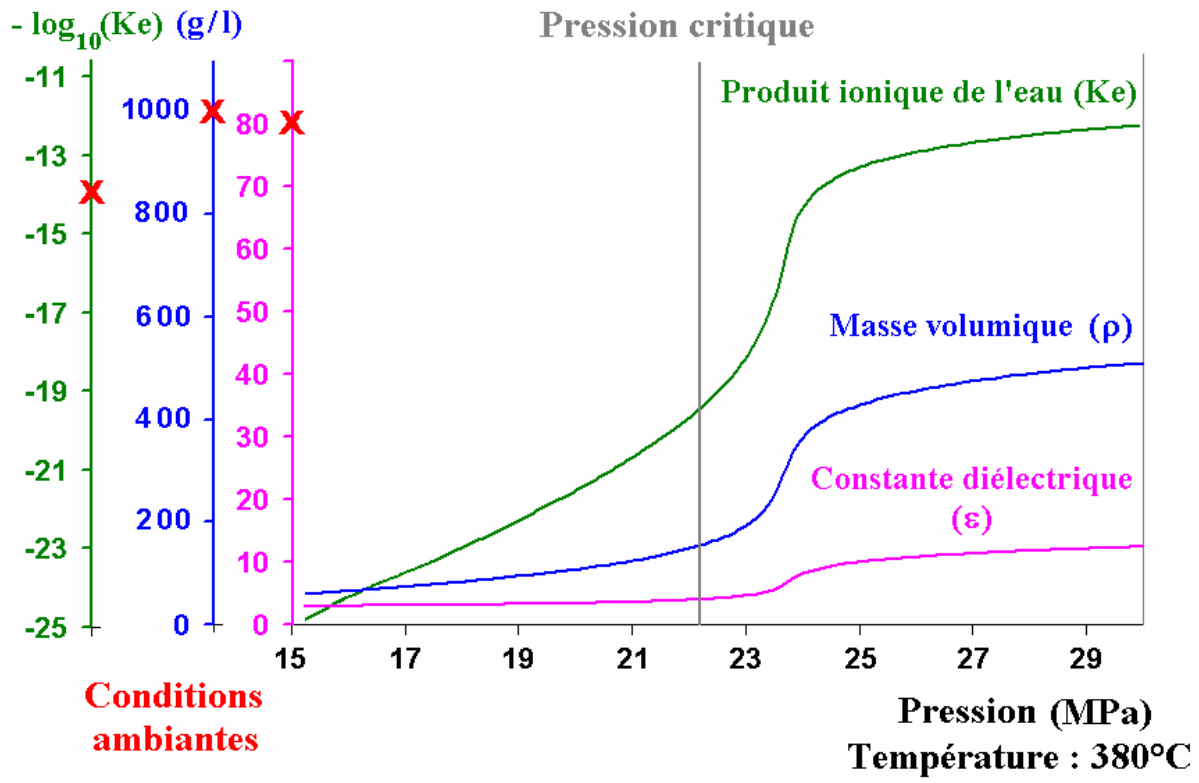


Figure A-13 : Évolution de la masse volumique (ρ), la constante diélectrique (ε) et du produit ionique de l'eau (Ke) en fonction de la pression à 380°C

L'augmentation de la pression a un effet inverse par rapport à l'augmentation de la température, elle entraîne l'augmentation des trois propriétés physicochimiques. Cependant, pour la température subcritique de 350°C, les évolutions sont très faibles, alors que pour la température supercritique de 380°C, les évolutions sont importantes. Pour la température supercritique, les fortes évolutions s'expliquent par la transition du milieu d'un état gazeux pressurisé où les trois propriétés sont très faibles à un état supercritique.

Ainsi, autour du point critique de l'eau, les propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal peuvent être très différentes en fonctions des conditions de pression et de température. Les propriétés du milieu réactionnel étant différentes, les réactions qui ont lieu dans les différentes régions du diagramme d'état vont être différentes.

- **Prédominance des réactions selon les propriétés de l'eau proche du point critique**

Les propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal ont des effets importants sur la réactivité des composés organiques. Les composés organiques peuvent réagir selon deux mécanismes chimiques, par réactions hétérolytiques faisant intervenir des intermédiaires réactionnels ioniques ou radicalaires et par réactions homolytiques faisant intervenir des radicaux libres. Ces deux types de réactions se font généralement de manière compétitive, la prédominance relative de l'un de ces deux types de mécanismes réactionnels étant généralement régi par les propriétés du milieu réactionnel.

Afin de comprendre l'influence des propriétés physicochimiques de l'eau sur la compétition entre les mécanismes hétéro- et homolitique, prenons l'exemple du milieu aqueux subcritique. La masse volumique de l'eau subcritique proche de celle d'un liquide favorise

l'effet cage, phénomène où le solvant forme une « cage » protectrice autour des espèces chimiques et des intermédiaires réactionnels. La « cage » de solvant va d'une part limiter la formation de radicaux libres et d'autre part stabiliser par solubilisation les intermédiaires réactionnels. Combiné à cet effet cage, l'eau subcritique de constante diélectrique moyennement dissociant a un pouvoir solvant organique, permettant d'une part la solubilisation de composés organiques, et d'autre part de stabiliser particulièrement les intermédiaires réactionnels ioniques ou polaires. Ainsi, les énergies d'activation des réactions hétérolytiques sont abaissées et se font plus facilement. De plus, le produit ionique de l'eau élevé traduit des quantités importantes en ions oxonium et hydroxyde entraînant des effets catalytiques acido-basiques. Les réactions catalysées par les acides et les bases faisant intervenir des intermédiaires ioniques, l'eau subcritique favorise les réactions ioniques (Savage et al., 1995). Ainsi, dans le domaine subcritique, les réactions hétérolitiques sont prépondérantes car favorisées au détriment des réactions radicalaires (Kruse and Dinjus, 2007b). A l'inverse, l'eau supercritique ayant une masse volumique, une constante diélectrique et un produit ionique plus faible que dans le domaine subcritique, les réactions radicalaires seraient amplifiées par rapport au domaine subcritique.

De manière à mieux maîtriser les réactions qui ont lieu lors de la conversion hydrothermale et ainsi la rendre plus sélective, il est préférable de favoriser les réactions polaires ou ioniques au détriment des réactions radicalaires. Ainsi, le milieu subcritique semble plus favorable que le milieu supercritique ou le milieu gazeux pressurisé.

En conclusion sur les propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal, les avantages qui ressortent de l'utilisation de l'eau proche de son point critique comme milieu réactionnel sont les suivants :

- la faible viscosité et les coefficients de diffusion importants permettent d'empêcher les limitations par les phénomènes de transferts ;

- un pouvoir solvant organique avec les conditions de pression et de température, ce qui permet de solubiliser les composés organiques et de réaliser leurs réactions dans un milieu homogène limitant les interactions interphases ;

- un produit ionique pouvant être jusqu'à trois ordres de grandeur supérieurs à celui des conditions ambiantes, ce qui permet de catalyser les réactions faisant intervenir des échanges de proton ;

- des propriétés physico-chimiques qui sont modulables avec les conditions de pression et de température, ce qui permet un contrôle des réactions chimiques et de favoriser certaines voies d'un schéma réactionnel.

Par conséquent, le milieu hydrothermal permet des phénomènes de transferts de matière et de chaleur au cours de la conversion hydrothermale bien plus efficaces qu'au cours d'une mise en œuvre comme la pyrolyse rapide par exemple. Ainsi, la conversion hydrothermale permet la dispersion des produits de dégradation ce qui a pour effet d'accélérer les réactions chimiques qui sont normalement limitées par les phénomènes de transports. Les réactions secondaires liées aux limitations physiques étant réduites, le milieu hydrothermal est adapté à l'étude des réactions qui accompagnent les conversions de biomasse lignocellulose. Il a donc été choisi pour ces travaux de thèse de manière à favoriser l'identification des réactions qui prennent part au schéma réactionnel de conversion de la biomasse lignocelluloses et de ses fragments.

II.1.c Réactivité de l'eau proche du point critique

En plus d'être un milieu réactionnel, l'eau du milieu hydrothermal est un réactif chimique qui prend part aux réactions des composés organiques. Sous l'effet de la chaleur et des propriétés physicochimiques du milieu, les composés organiques subissent des réactions chimiques à l'origine de la rupture et de formation de liaisons pouvant se faire par des mécanismes homo- ou hétérolytiques. L'eau intervient dans les deux types de mécanismes et principalement dans des réactions d'hydrolyse, d'hydratation/déshydratation, d'échange de protons et d'oxydo-réductions.

- **Rupture hydrolytique des liaisons C-O**

Les lignocelluloses sont riches en liaisons C-O comme par exemple, plus particulièrement, les liaisons esters entre l'holocellulose et la lignine, les liaisons éthers intermonomériques de la lignine et les liaisons osidiques de l'holocellulose. Les études sur la réactivité de ces liaisons montrent qu'elles sont le siège privilégié de réactions de rupture dans le milieu hydrothermal. Les études des conversions hydrothermales du guaïacol à 383°C (Lawson and Klein, 1985) et du cyclohéxylphényl éther à 460°C (Siskin et al., 1990) ont mis en évidence la formation en quelques minutes de produits provenant de la rupture des liaisons éthers selon une équation correspondant à une hydrolyse. Les mécanismes réactionnels proposés pour expliquer la formation de ces produits font apparaître une compétition réactionnelle entre une réaction ionique et une réaction de décomposition par un mécanisme radicalaire (Figure A-14). Les auteurs ont aussi montré que les cinétiques de rupture des liaisons éthers dépendent d'une part des conditions opératoires mais aussi de la structure chimique du composé organique, par exemple les éthers phénolés étant plus réactifs que leurs homologues benzéniques.

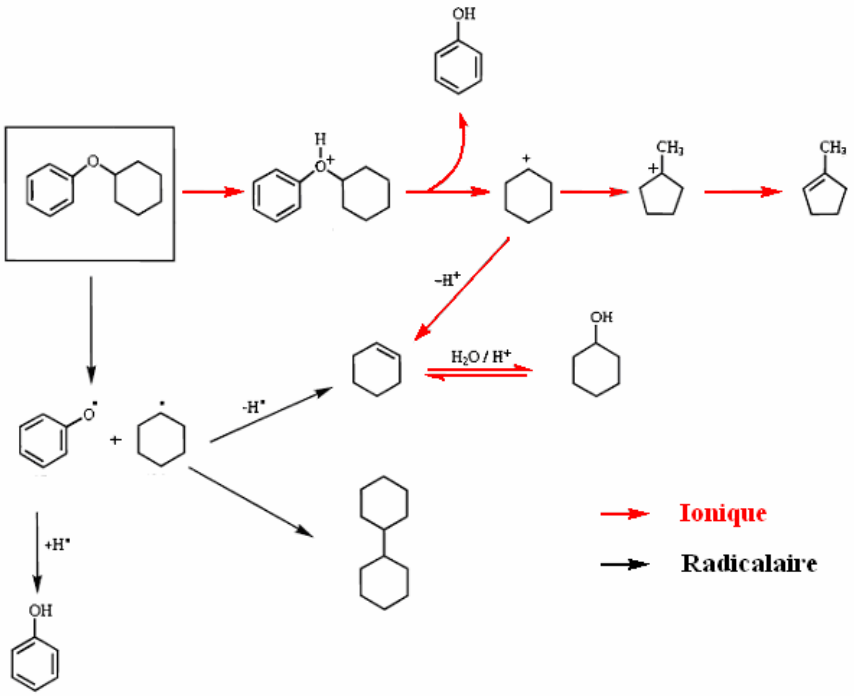


Figure A-14 : Schéma de décomposition ionique et radicalaire du cyclohéxylphényl éther en milieux aqueux supercritique (Katritzky et al., 1994)

- **Réactions d'hydratation/déshydratation**

L'eau étant un agent électrophile, les composés insaturés sont sujet aux réactions d'hydratation qui consistent en l'addition d'une molécule d'eau sur une double liaison avec formation d'un groupement hydroxyle. Dans les conditions hydrothermales, les groupements hydroxyles qui sont abondamment présents dans les lignocelluloses, font l'objet de la réaction inverse qui est la déshydratation et qui aboutit à des composés insaturés susceptibles de subir des réactions d'addition. L'étude de la conversion hydrothermale du *tert*-butanol à 34,5 MPa entre 225 et 320°C pour des temps de séjour de moins de 30 secondes a montré que le produit principal est l'isobutylène mais qu'un équilibre réactionnel entre les réactions de déshydratation et d'hydratation s'opérait (Xu et al., 1997)(Figure A-15).

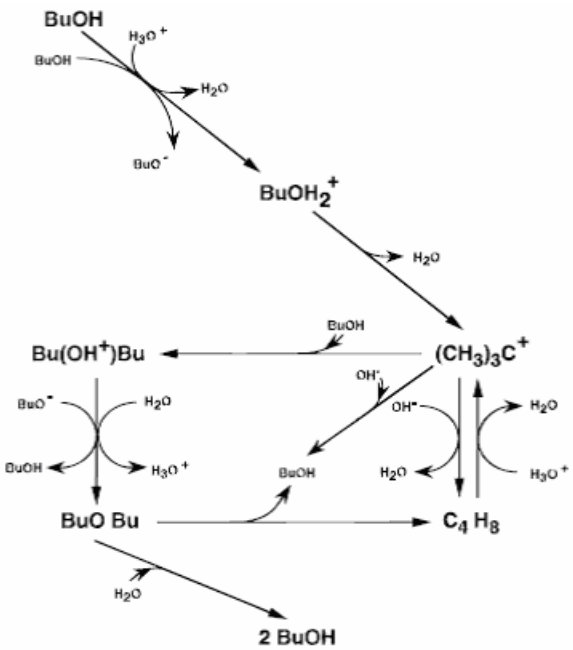


Figure A-15 : Schéma réactionnel de déshydratation du *tert*-butanol en *iso*-butylène (Xu et al., 1997).

- **Réactions d'échange de proton**

Le marquage isotopique de l'eau du milieu réactionnel par D_2O montre que la conversion hydrothermale de composés organiques s'accompagne d'un échange de protons entre l'eau et les produits (Akiya and Savage, 2002; Catallo et *al*., 2010; Hoffmann and Conradi, 1998; Kuhlmann et *al*., 1994). Il a notamment été montré que le proton acide en position α des carbonyles s'échangeait très facilement, de même que celui du CH_2 du benzylalcool. Ainsi, il existe une interaction importante entre les molécules d'eau du milieu réactionnel et les composés organiques qu'il contient. Les deux types de mécanismes, homo- et hétérolitiques, sont évoqués par les différents auteurs de la littérature pour ces réactions d'échange de protons.

- **Réactions d'oxydo-réduction**

De même que les molécules d'eau du milieu prennent part à des réactions acido-basiques, elles prennent aussi part à des réactions d'oxydation et de réduction. Quelques

auteurs suggèrent des mécanismes d'oxydation et de réduction faisant intervenir directement les radicaux libres $OH^{\bullet}$, $O^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ et $H^{\bullet}$ comme agents oxydant ou réducteur (Kruse and Dinjus, 2007a). Ainsi, l'eau qui se décompose par collision et recombinaison électronique en ces espèces radicalaires peut être un agent de transfert électronique (Akiya and Savage, 2002). De nombreux autres composés ont montré la même capacité d'agent de transfert électronique comme l'acétaldéhyde et l'acide formique par exemple (Watanabe et al., 2004). Par exemple, la conversion hydrothermale du benzylalcool avec un excès de formaldéhyde à 400°C pendant 10 minutes forme 68 %m/m de benzaldéhyde et il a été montré que l'eau joue un rôle important au cours de l'oxydation en influençant fortement la sélectivité (Wang et al., 2010). De plus, différentes réactions de dismutation ont été mises en évidence au cours de la conversion hydrothermale des composés oxygénés qui font intervenir l'eau comme réactif ou produit comme par exemple la réaction de Cannizzaro (Katritzky et al., 1996), le réarrangement pinacolique (Ikushima et al., 2000) ou le réarrangement de Liebig (Srokol et al., 2004). Ainsi, les conversions en milieu hydrothermal s'accompagnent de réactions rédox.

Pour conclure, en plus de son intérêt environnemental, le milieu hydrothermal a des propriétés et des réactivités uniques que l'on ne retrouve pas dans les solvants usuels. De ce fait, en fonction des propriétés du milieu et donc des conditions opératoires, le traitement hydrothermal offre différentes opportunités de conversion des lignocelluloses.

II.2 Les différents types de conversions hydrothermales des lignocelluloses

Le milieu hydrothermal fait l'objet de nombreuses études pour diverses applications en fonction des sévérités de réaction. Trois principaux types de travaux scientifiques se distinguent dans la littérature : la saccharification, la gazéification et la liquéfaction directe (Figure A-16).

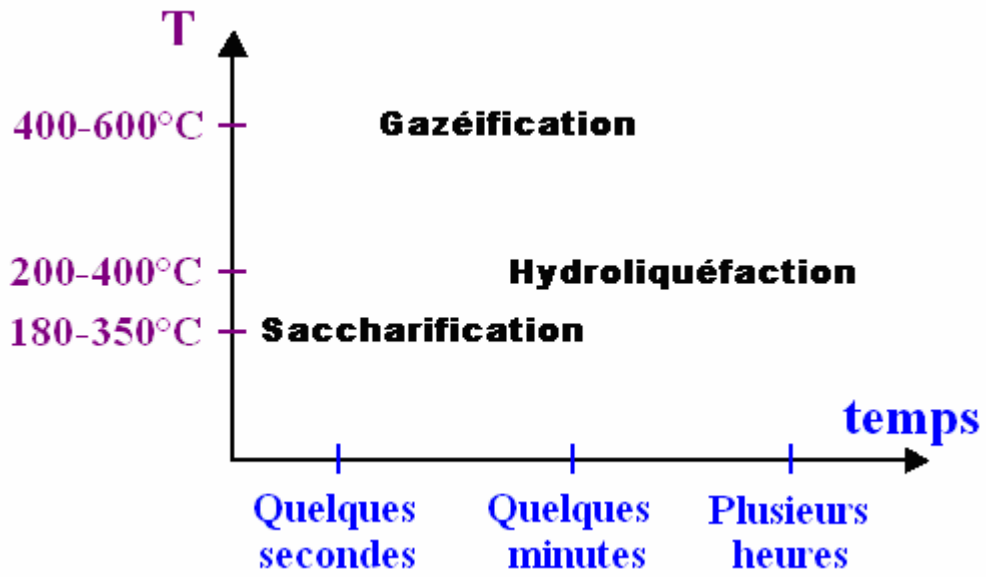


Figure A-16 : Domaine opératoire des principales applications des conversions hydrothermales sous pression de plusieurs dizaines de MPa

II.2.a La saccharification

La biomasse lignocellulosique est constituée principalement de glucides mais la grande majorité de ceux-ci n'est pas directement accessible du fait de la structure composite de la biomasse lignocellulosique. Les glucides ont cependant un intérêt certain dans les domaines du bioéthanol, de la chimie fine et des matériaux. Le traitement hydrothermal à des températures de 180-350°C, une pression de l'ordre de la dizaine de MPa et des temps de réaction de quelques minutes, peut être utilisé comme prétraitement de la biomasse lignocellulosique dans le but de faciliter la voie de fermentation des sucres (Deguchi et *al*., 2006; Saka and Konishi, 2001; Sasaki et *al*., 2004; Sasaki et *al*., 2003a; Schacht et *al*., 2008; Zhao et *al*., 2009). Ce type de prétraitement est appelé LHW (Liquid Hot Water) dont le principe de réaction tire profit de l'action hydrolytique de l'eau sur les liaisons osidiques. Toutefois, la sévérité du milieu réactionnel a aussi une action sur les oses libérés par la dépolymérisation des polymères glucidiques. Ceux-ci peuvent se dégrader en furanes et en composés carbonyles et acides carboxyliques de faibles masses moléculaires sous l'action du milieu réactionnel. En plus de la perte de matières fermentescibles, ces sous-produits sont des inhibiteurs pour les fermentations. Les productivités de saccharification peuvent être améliorées en élaborant des réacteurs à plusieurs étapes de conversion sub- et supercritiques (Ehara and Saka, 2005; Lu et al., 2009; Mochidzuki et al., 2003; Zhao et al., 2009), des réacteurs semi-batch avec un profil de température croissant (Sasaki et al., 2003b) ou en utilisant des catalyseurs acides comme le CO_2 (Kim et al., 2004; Rogalinski et al., 2008; Schacht et al., 2008) ou des acides forts tels que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique (Lavarack et al., 2002; Matsushita et al., 2004).

II.2.b La gazéification

Dans les conditions supercritiques sévères (plus de 400°C), la biomasse lignocellulosique se gazéifie en quantité significative pour former principalement un mélange de CO_2, CO, H_2 et CH_4 (Loppinet-Serani et *al*., 2010; Matsumura et *al*., 2005). Ce type de traitement est appelé SCWG (SuperCritical Water Gasification) et présente l'avantage de convertir de la matière humide et de transformer l'ensemble des lignocelluloses sans les contraintes provenant de leurs différences de réactivités qui sont rencontrées au cours de la liquéfaction. Ainsi, des rendements de gazéification de plus de 90% peuvent être atteint à partir de biomasses lignocellulosiques humides (Calzavara et al., 2005). Des catalyseurs, principalement métalliques, permettent de diminuer la quantité de résidus solides (Bicker et al., 2005; Resende and Savage, 2010; Savage, 2009). Différentes application sont à l'étude, par exemple pour le traitement de biomasses de lixiviation des polluants du sols ou de déchets comme le marc de vinification (Bocanegra et al., 2010).

II.2.c La liquéfaction directe

Les mises en œuvres de liquéfaction directe permettent d'obtenir des liquides riches en composés organiques ayant des pouvoirs calorifiques intéressants pour être des candidats potentiels pour la production de bases pour carburants ou produits chimiques. De nombreux paramètres opératoires influencent la qualité des produits. Une température proche du point critique de l'eau (300-400°C), une pression de quelques dizaines de MPa et des temps de séjour variant de l'ordre de la minute à l'heure, favoriseraient les réactions de liquéfaction des

lignocelluloses avec des rendements généralement compris entre 40 et 60% (Huber et al., 2006; Mochidzuki et al., 2003; Xu and Lad, 2008). Ce type de procédé peut être appelé HTL (HydroThermal Liquefaction) mais ils ne possèdent pas une grande maturité industrielle. Ainsi, ce type de conversion est actuellement étudié principalement à l'échelle laboratoire.

Les études qui comparent les propriétés des produits de HTL avec les autres types de conversion sont rarement publiées. Le Tableau A-5 compare les propriétés des solutions de HTL à celles de la biomasse lignocellulosique, d'une huile de pyrolyse rapide et d'un produit pétrolier fossile. Les liquides de HTL auraient des teneurs en eau, en hydrogène, en oxygène ainsi qu'un pouvoir calorifique supérieur (PCS) intermédiaires entre les produits pétroliers et les huiles de pyrolyse (Bridgwater et al., 1999; Huber et al., 2006; Xu and Lad, 2008). Toutefois, ces liquides seraient 100 fois plus visqueux que les huiles de pyrolyse et que les produits pétroliers fossiles.

Tableau A-5 : Propriétés d'huiles de pyrolyse, de solutions provenant d'un procédé HTL et de produits pétroliers fossiles (Huber et al., 2006)

Propriétés	Biomasse lignocellulosique	Huiles de pyrolyse rapide	Produits de conversion HTL	Produits pétroliers
Teneur en eau (%m/m)	2-20	15-30	5	0,1
pH		2,5	/	/
densité	0,5-0,7	1,2	1,1	0,94
%m/m C	46-52	54-58	73	85
%m/m H	3-6	5,5-7	8	11
%m/m O	38-44	35-40	16	1
%m/m N	1-5	0-0,2	/	0,3
%m/m cendres	0,1-2	0-0,2	/	0,1
PCS (MJ/Kg)	15-20	16-19	34	40
Viscosité à 50°C (cP)		40-100	15000	180
Teneur en solides (%m/m)		0,2-1	/	1

/ : données non disponibles

Les produits de HTL ne sont donc pas semblables aux produits pétroliers, ils sont notamment plus oxygénés. Différentes mises en œuvres sont présentées dans la littérature pour améliorer les propriétés carburants des produits de HTL comme par exemple des procédés d'hydrotraitement comme l'hydrodeoxygenation et le zeolite upgrading dont l'effet principale est la diminution de leur teneur en oxygène (Huber et al., 2006; Xu and Lad, 2008).

Pour rendre les conversions plus sélectives, le développement de catalyseurs est un domaine de recherche intensif dans la communauté scientifique de l'hydroliquéfaction. Pour améliorer les rendements de liquéfaction, les principaux catalyseurs étudiés sont des sels basiques tels que des hydroxydes (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, ...), des carbonates (Na_2CO_3, K_2CO_3, ...) et des sulfates ($FeSO_4$, $CuSO_4$, ...) (Bhaskar et al., 2008; Karagoz et al., 2004; Karagoz et al., 2005b; Karagoz et al., 2006; Kim et al., 2004; Song et al., 2004; Xu and Etcheverry, 2008; Xu and Lad, 2008). Les études mettent en évidence une influence significative de l'espèce basique et de son contre ion sur les rendements de liquéfaction. Les autres types de catalyseurs étudiés sont des catalyseurs métalliques et des oxydes supportés (Bicker et al., 2005; Fang et al., 2008a; Oasmaa and

Johansson, 1993; Seri et al., 2002). Généralement les mécanismes d'actions de ces catalyseurs ne sont pas décrits. La plupart des études ayant été réalisées par des auteurs différents avec des mises en œuvres et des conditions opératoires différentes, la performance des différents catalyseurs ne peut souvent pas être comparée d'après les données de la littérature.

Autre voie de recherche pour l'amélioration de la sélectivité de liquéfaction, l'ajout de cosolvants à l'action hydrogénante comme des acides carboxyliques ou des alcools semble prometteuse. L'ajout d'acide formique lors de la conversion hydrothermale du glucose en réacteur batch à 300°C et 9 MPa permet d'augmenter la quantité de produits liquides et de réduire la quantité de résidus solides formés (Watanabe et al., 2006). L'acide formique semble être à l'origine de réactions d'hydrogénation des fonctions chimiques insaturées des produits, limitant ainsi les réactions de condensation des composés insaturés et donc la quantité de résidus solides formés (Figure A-17).

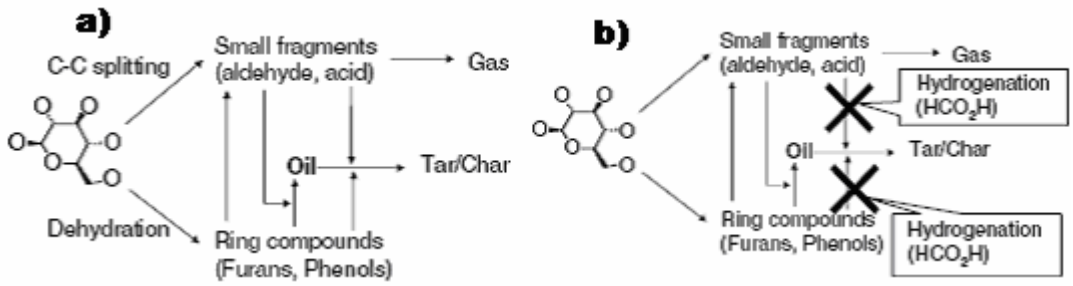


Figure A-17 : Schéma de conversion du glucose en milieu aqueux sous pression a) et effet de l'ajout de l'acide formique b) (Watanabe et al., 2006)

L'acide formique est aussi utilisé dans le procédé LtL (Lignin to Liquid) où additionné à de l'alcool (éthanol ou propanol) à 380°C, il permet de favoriser la dépolymérisation de la lignine avec seulement 5% de résidus solides. Le liquéfiat obtenu possède un faible ratio O/C (0,05-0,1), un fort ratio H/C (1,3-1,8) et un fort pouvoir calorifique (35,6-44 MJ/kg) par rapport aux huiles de pyrolyse (Figure A-18) (Kleinert and Barth, 2008). Toutefois la mise en évidence de l'intérêt de ces agents hydrogénants étant relativement récente, très peu d'informations sur leur mode d'action sont disponibles dans la littérature.

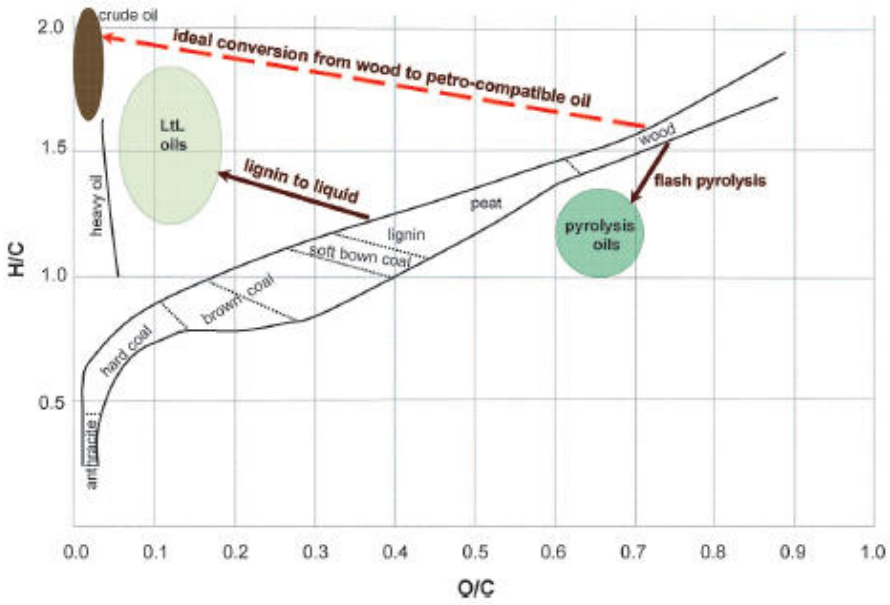


Figure A-18 : Diagramme de Van Krevelen de différentes matières d'origine fossile ou végétale (Kleinert and Barth, 2008)

II.3 Les charges lignocellulosiques et les conditions opératoires de liquéfaction hydrothermale étudiées

L'objectif de cette thèse étant d'étudier la réactivité des lignocelluloses dans le milieu hydrothermal, le choix des études de la littérature s'est limité à celles qui traitent des réactions de liquéfaction directe de lignocelluloses modèles et réelles dans l'eau proche de son point critique sans catalyseurs (Tableau A-6).

Tableau A-6 : Principales études traitant des de la réactivité des lignocelluloses au cours de leur liquéfaction dans les milieux aqueux sub- et supercritiques

Charge	Réacteur	Conditions opératoires			Références bibliographiques
		T (°C)	P (MPa)	Temps de séjour	
Oses (glucose, fructose, xylose)	Batch	180-200	10	125 min	(Qi and Xiuyang, 2007)
		400-500	30-50	6-60 min	(Catallo et al., 2010; Sinag et al., 2004; Sinag et al., 2003)
		250-350	/	10s-10j	(Knezevic et al., 2009a)
	Tubulaire	340	27,5	25-204 s	(Srokol et al., 2004)
		300-400	25-40	0,02-2 s	(Kabyemela et al., 1997b; Kabyemela et al., 1997c; Kabyemela et al., 1999)
		350-400	40-80	1-2 s	(Aida et al., 2007b; Aida et al., 2007a)
		175-400	25	1-300 s	(Matsumura et al., 2006)
		200-400	4-40	60	(Watanabe et al., 2005)
Cellobiose	Tubulaire	300-400	25-40	0,01-2 s	(Kabyemela et al., 1998; Sasaki et al., 2002)
Cellulose	Batch	540	5	1500 s	(Kamio et al., 2006; Yu and Wu, 2010)
	Tubulaire	290-400	25	0,02-13,1 s	(Sasaki et al., 2000; Sasaki et al., 2003a; Sasaki et al., 2004; Yu and Wu, 2010)
Catechol	Batch	370-420	30	5-240 min	(Wahyudiono et al., 2009)
Guaiacol	Batch	383	/	90 min	(Lawson and Klein, 1985)
Acide vanillique	Tubulaire	280-500	22,5-30	160 s	(Gonzalez et al., 2004)
2-Iso-propylphénol	Batch	340-440	12-37	360 min	(Sato et *al.*, 2002b)

Charge	Réacteur	Conditions opératoires			Références bibliographiques
		T (°C)	P (MPa)	Temps de séjour	
Benzyl-phenyléther	Batch	270-370	/	10-300 min	(Roberts et al., 2010)
Lignanes (dimères phénoliques)	Batch	320-400	50-100	30 s	(Ehara et al., 2002)
Lignines	Batch	350-400	16-40	240 min	(Wahyudiono et *al.*, 2008)
		400	/	0,1-1 h	(Okuda et al., 2004; Okuda et al., 2008; Saisu et al., 2003)
Bois de conifères	Semi-batch	260-360	15-25	/	(Matsunaga et al., 2008)
		250-430	10-25	/	(Shoji et al., 2005)
	Batch	280	6	15 min	(Karagoz et al., 2005a)
		380-400	10-20	8s	(Saka and Konishi, 2001; Takada et al., 2004)
Bois de feuillus	Batch	380	100	5-240 s	(Yoshida et al., 2005)
Pailles	Batch	260	10	18 min	(Mochidzuki et al., 2003)
Biomasses	Semi-batch	180-285	9,8	/	(Ando et al., 2000)
		200-230	34,5	15 min	(Mok and Antal, 1992)
Aliments	Batch	330-410	30-50	15 min	(Kruse and Gawlik, 2003)

Le tableau montre la grande diversité des conditions étudiées par les différents auteurs de la littérature. Les paramètres qui varient entre les différentes études sont le matériau lignocellulosique initial, le type de réacteur et le domaine de travail (température, pression et temps de séjour). Or ce sont des paramètres qui sont décrits comme influençant fortement les rendements et les sélectivités des conversions.

La plupart des études porte sur des composés modèles des constituants de la biomasse lignocellulosique. Les composés étudiés sont principalement des glucides et des composés phénoliques mono- et polymériques. La biomasse lignocellulosique étant de structure complexe, les composés représentatifs de la lignocelluloses utilisés pour l'étude des réactivités sont très variées, notamment pour les composés modèles ligneux. La majorité des études ont été réalisées sur les glucides qui sont les constituants majoritaires de la biomasse lignocellulosique.

Différentes mises en œuvre sont utilisées par les différents auteurs. Or le type de réacteur influence fortement les conditions de réaction. Les réacteurs tubulaires ont la particularité de mettre en œuvre des milieux très dilués avec une vitesse de chauffe négligeable tandis que les réacteurs batch ont une vitesse de chauffe pouvant être lente et ne possèdent généralement pas d'agitation. Il peut être souligner que les glucides ont principalement été étudiés en réacteur tubulaire alors que les composés ligneux et les

biomasses lignocelluloses sont principalement étudiés en réacteur batch. Le type de mise en œuvre conditionne aussi les domaines opératoires, notamment au niveau des temps de séjour. Ainsi, les réactions de glucides sont principalement étudiées avec des temps de quelques secondes alors que les autres lignocelluloses ont principalement été étudiés pour des temps de réaction de plusieurs minutes.

Les études recensées dans le Tableau A-6 permettent d'identifier un domaine de travail de température, de pression et de température adapté à la conversion des lignocelluloses. Le domaine opératoire étudié communément par les auteurs est compris entre 200 et 400°C, entre 10 et 30 MPa et pour des temps de séjour variant de quelques secondes à plusieurs heures.

II.4 Conclusion sur la conversion hydrothermale de lignocelluloses

Le milieu hydrothermal constitué par l'eau proche de son point critique a des propriétés thermo-physicochimiques singulières et intéressantes pour l'étude de la réactivité des lignocelluloses. En effet, le milieu hydrothermal permet de réaliser les conversions dans un milieu homogène où les phénomènes de transfert sont très rapides et où les composés organiques sont solubilisés. Par conséquent, les réactions secondaires liées aux limitations diffusionnelles de matière et de chaleur qui accompagnent généralement la conversion thermochimique des lignocelluloses sont réduites. De plus, le milieu hydrothermal jouant le rôle à la fois de solvant et de réactif, les réactions qui accompagnent la conversion hydrothermale peuvent être de nature homo- et hétérolytiques. Il existe donc une compétition cinétique entre les différentes réactions et les différents mécanismes de conversion. Du fait que les propriétés du milieu hydrothermal varient avec les conditions de travail, il est donc possible d'orienter les réactions de conversion en contrôlant les conditions opératoires. Ainsi, le milieu hydrothermal a été choisi dans ce travail de thèse non pas pour réaliser une étude de développement d'un procédé industriel mais comme un milieu d'étude favorisant l'identification et la compréhension des réactions qui accompagne la liquéfaction des lignocelluloses.

Le recensement des principales études de la littérature sur la réactivité des lignocelluloses a permis de mettre en évidence un domaine de conditions opératoires qui semble pertinent pour la conversion : entre 200 et 400°C, 10 et 30 MPa pour des temps de réaction variant de quelques secondes à plusieurs heures. Les conditions de pression et de température correspondent aux domaines subcritique et supercritique où les propriétés physico-chimiques de densité, de constante diélectrique et de produits ioniques du milieu sont relativement les plus élevés. Ces domaines de liquéfaction correspondent donc aux régions du diagramme d'état où les réactions ioniques sont favorisées et où le paramètre opératoire faisant varier le plus les propriétés du milieu est la température.

La grande variété des paramètres de réaction utilisés par les différents auteurs de la littérature rend la comparaison des résultats entre eux difficile. Il n'est donc pas possible de comparer un ensemble important de composés représentatifs de la lignocelluloses converties dans des conditions similaires. Un autre paramètre variant aussi fortement d'une étude à l'autre est l'approche analytique et les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des produits de conversion.

III La caractérisation des produits de liquéfaction hydrothermale des lignocelluloses

De part la complexité chimique de la charge traitée et de part le nombre important de réactions permises dans le milieu hydrothermal, l'hydroliquéfaction de la biomasse lignocellulosique peut être à l'origine d'un mélange de produits très complexes chimiquement. Après conversion hydrothermale des lignocelluloses et retour aux conditions ambiantes, les effluents se présentent sous la forme d'un milieu polyphasique composé d'une phase gazeuse, d'une phase aqueuse liquide contenant de la matière organique solubilisée ainsi que des composés condensés insolubles dans l'eau se trouvant à l'état liquide ou solide. Cette grande variété d'état physique des produits provient de la grande polydispersité en termes de familles chimiques et de masses moléculaires des produits. L'approche analytique devant être mise en œuvre pour caractériser l'ensemble des composés est donc complexe à développer (Faix et al., 1989).

III.1 Fractionnement des effluents de conversion

L'échantillonnage des produits de conversion est une étape clé dans une approche de caractérisation analytique. Alors que les gaz peuvent être facilement récupérés par dépressurisation, les produits condensés peuvent être fractionnés par différentes approches. Les différentes approches de fractionnement des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses qui sont utilisées par les auteurs de la littérature sont présentées dans la Figure A-19.

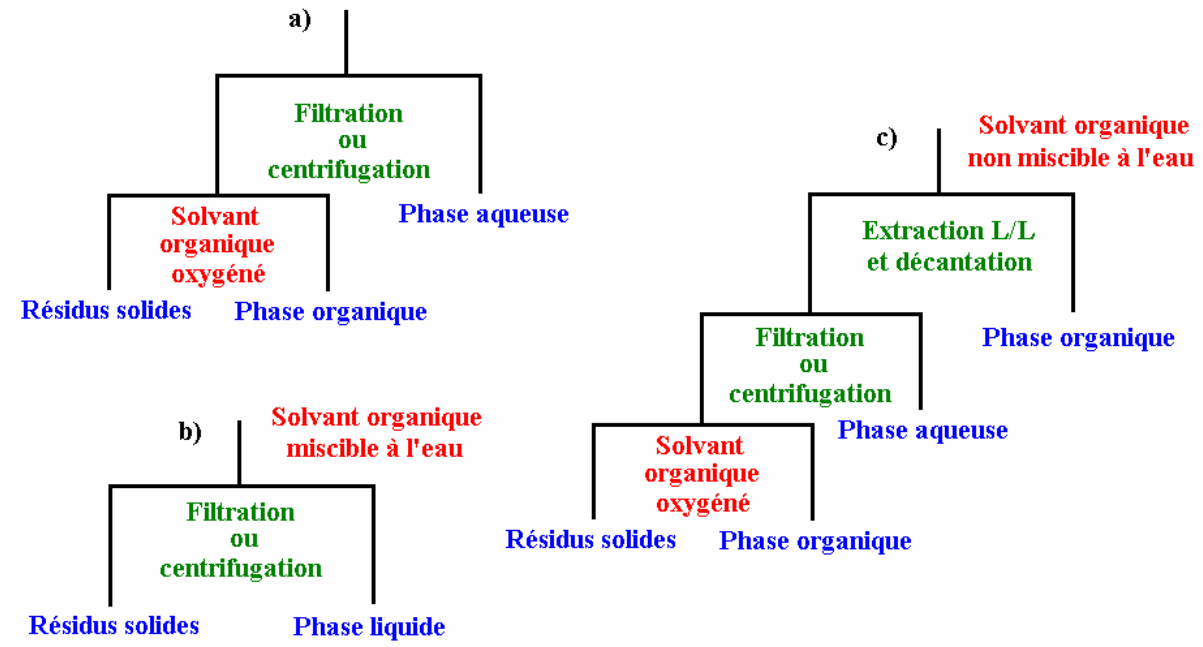


Figure A-19 : Procédure de fractionnement des effluents condensés d'hydroliquéfaction de lignocelluloses

La procédure a) de la Figure A-19 consiste à séparer la phase aqueuse des produits hydroinsolubles par filtration ou centrifugation. Puis, les produits hydroinsolubles sont

généralement solubilisés en partie dans un solvant organique oxygéné pour former une phase organique et des résidus solides insolubles. L'avantage de cette procédure est de limiter l'utilisation de solvant qui entraîne des étapes de dilution. Elle est bien adaptée pour les conversions à l'origine d'une quantité importante de résidus solides insolubles comme la lignine (Okuda et *al*., 2004; Okuda et *al*., 2008; Saisu et *al*., 2003; Wahyudiono et *al*., 2008) et le bois (Ehara et al., 2002; Kruse and Gawlik, 2003; Lavarack et al., 2002; Matsunaga et al., 2008; Saka and Konishi, 2001; Takada et al., 2004; Yoshida et al., 2005). Cependant, elle a l'inconvénient d'entraîner une séparation des produits partiellement solubles dans l'eau entre deux phases.

La procédure b) de la Figure A-19 consiste à augmenter la solubilité des composés organiques dans la phase liquide en ajoutant un solvant organique miscible à l'eau. Les solvants principalement utilisés sont l'acétone (Watanabe et al., 2005), le méthanol (Wahyudiono et *al*., 2008) et le THF (Okuda et al., 2004; Okuda et al., 2008; Saisu et al., 2003). Cependant, le solvant utilisé étant organique, la réalisation de bilan carbone n'est pas possible sans éliminer l'eau et le solvant organique ce qui ne peut pas totalement se faire sans perte de produit.

La procédure c) de la Figure A-19 consiste à utiliser un solvant organique non miscible à l'eau. Par cette procédure, une part importante des composés organiques peu ou pas soluble dans l'eau vont être extrait et se concentrer dans une solution. Les solvants utilisés sont généralement le diéthyléther et le dichlorométhane (Bhaskar et al., 2008; Karagoz et al., 2004; Karagoz et al., 2005a; Karagoz et al., 2005b; Karagoz et al., 2006). Ces solvants étant très volatiles, la quantification des produits peut se faire en éliminant le solvant tout en limitant les pertes de produits. Cependant, au cours d'une extraction liquide/liquide, les composés se partagent entre les deux phases. Ainsi, cette procédure à le désavantage de multiplier les phases à caractériser et d'entraîner des étapes de dilution.

La procédure la plus employée est la procédure a) de la Figure A-19. A notre connaissance, aucune étude publiée ne compare les impacts de la procédure de fractionnement sur la qualité de caractérisation et quantification des produits.

III.2 Caractérisation des produits

Les produits gazeux ne sont pas caractérisés dans l'ensemble des études de la liquéfaction hydrothermale. Lorsqu'ils le sont, leur analyse qualitative et quantitative se réalisent toujours par GC (Antal et al., 2000; Fang et al., 2008a; Fang et al., 2008b; Kleinert and Barth, 2008; Kruse and Gawlik, 2003; Lee et al., 2002; Resende et al., 2007; Sinag et al., 2003; Sinag et al., 2004; Waldner et al., 2007; Watanabe et al., 2005; Xu et al., 1996; Yu et al., 1993). Les colonnes utilisées sont adaptées aux hydrocarbures légers et aux gaz. Les détecteurs sont généralement un TCD pour les CO, CO2 et H2 et un FID pour les hydrocarbures.

Du fait du grand nombre de composés différents en solution, l'analyse qualitative et quantitative des phases liquides nécessitent de faire appel à différentes techniques analytiques chromatographiques, spectroscopiques et spectrométriques. Le Tableau A-7 recense les principales techniques analytiques qui sont utilisées pour la caractérisation des produits de liquéfaction hydrothermale des lignocelluloses.

Tableau A-7 : Principales techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des produits de liquéfaction hydrothermale

Charge convertie	Informations analytiques	Technique analytique	Références
Solutions aqueuses			
Composés modèles glucidiques	Identification et quantification des produits de conversion	GC	(Catallo et al., 2010)
		HPLC	(Aida et al., 2007b; Aida et al., 2007a; Kabyemela et al., 1997c; Kabyemela et al., 1999; Kabyemela et al., 1997a; Kabyemela et al., 1997b; Kabyemela et al., 1998; Kamio et al., 2006; Qi and Xiuyang, 2007; Sasaki et al., 2000; Sasaki et al., 2003a; Sasaki et al., 2004; Sasaki et al., 2002; Sinag et al., 2003; Sinag et al., 2004; Srokol et al., 2004; Watanabe et al., 2005)
Composés modèles de lignine			(Gonzalez et al., 2004)
Biomasses réelles			(Ando et al., 2000; Bicker et al., 2005; Ehara and Saka, 2002; Jacobsen and Wyman, 2002; Kruse and Gawlik, 2003; Matsunaga et al., 2008; Mochidzuki et al., 2003; Mok and Antal, 1992; Saka and Konishi, 2001; Yoshida et al., 2005)
		GC	(Kruse and Gawlik, 2003; Sinag et al., 2004; Sinag et al., 2003)
Polymères glucidiques	Gamme des masses moléculaires	MALDI-TOF-MS	(Ehara and Saka, 2005)
Composés modèles glucidiques	Dosage des phénols	Colorimétrie	(Sinag et al., 2004; Sinag et al., 2003)
	Dosage des sucres		(Minowa et al., 1998)
Biomasses réelles	Identification et quantification des acides carboxyliques	Electrophorèse capillaire	(Yoshida et al., 2005)
	Dosages spécifiques d'oses et acides carboxyliques	Dosages enzymatiques	(Kruse and Gawlik, 2003)
Solutions organiques			
Composés modèles de lignine	Identification et quantification des produits de conversion	GC	(Kleinert and Barth, 2008; Okuda et *al*., 2008; Wahyudiono et *al*., 2008)
		HPLC	(Ehara and Saka, 2005; Saka and Konishi, 2001; Wahyudiono et *al*., 2008)

Charge convertie	Informations analytiques	Technique analytique	Références
Biomasses réelles		GC	(Bhaskar et *al*., 2008; Karagoz et *al*., 2005a; Karagoz et *al*., 2006; Takada et *al*., 2004)
Composés modèles et biomasses réelles	Gamme des masses moléculaires	MS	(Wahyudiono et *al*., 2008)
		SEC	(Okuda et al., 2004; Saisu et al., 2003; Saka and Konishi, 2001; Takada et al., 2004)
	Gamme de volatilité	C-NP gram	(Karagoz et al., 2005a; Karagoz et al., 2006)
Résidus solides			
cellulose	cristallinité	DRX	(Sasaki et al., 2000)
Lignines et biomasses réelles	Fonctions chimiques	IR	(Ando et *al*., 2000; Sasaki et *al*., 2000; Wahyudiono et *al*., 2008)
	Comportement thermique	TGA	(Saisu et al., 2003)

De manière à identifier et quantifier les produits en solution qui forment des mélanges polydisperses, les approches analytiques font généralement appel à des techniques séparatives parmi lesquelles les chromatographies liquide et gazeuse pour les phases aqueuses et organiques respectivement sont les plus utilisées. L'avantage des techniques séparatives provient de leur capacité à identifier et quantifier les composés détectables pour une méthode donnée. Cependant, la caractérisation de composés par une méthode chromatographique est limitée aux espèces qui ont des propriétés physicochimiques adaptées à celles-ci. Or, une même méthode chromatographique est généralement utilisée pour analyser l'ensemble des produits se trouvant en solution. Par conséquent, la grande diversité en masses moléculaires et en fonctionnalités chimiques des produits de conversion entraîne d'une part de nombreuses coélutions sur les chromatogrammes (Figure A-20) ainsi que d'autre part une caractérisation partielle de l'ensemble des produits.

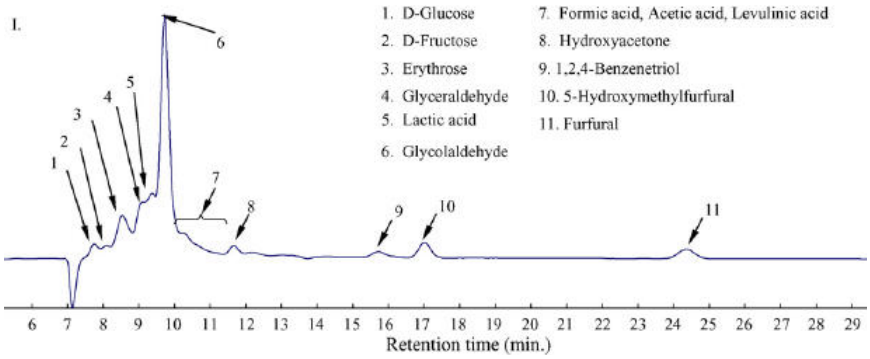


Figure A-20 : Chromatogramme HPLC-RI (Indice de Réfraction) de la phase aqueuse d'un effluent de conversion du glucose à 400°C, 80 MPa et 0,8 seconde de temps de séjour (Aida et al., 2007a)

Par exemple, Takada et *al*. en 2004 ont converti du bois de cèdre à 380°C, 100 MPa pendant 8 secondes et ont analysé la phase méthanol soluble par SEC et par GC-MS (Takada et al., 2004). Le chromatogramme SEC montre des composés de masses moléculaires de plus de 1500 $g.mol^{-1}$ en utilisant un étalonnage par des standards de polystyrène (Figure A-21) qui

correspondraient à des tétra- et pentamères phénoliques provenant de la fraction ligneuse. Toutefois, l'analyse GC-MS n'a détecté uniquement que des composés de masses moléculaires inférieures à 250 g/mol qui correspondent principalement à des dimères phénoliques.

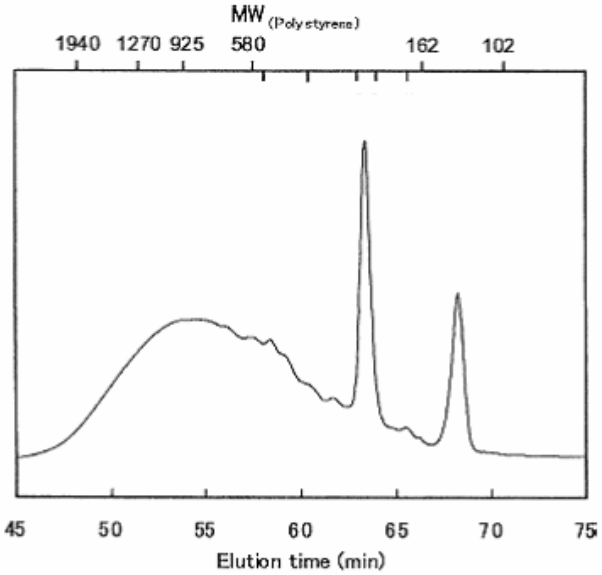


Figure A-21 : Chromatogramme d'exclusion stérique de la phase méthanol soluble de conversion du bois à 380°C, 100 MPa pendant 8 secondes (Takada et al., 2004)

L'exemple précédent montre que la caractérisation des effluents de conversion hydrothermale de charges lignocelluloses nécessite une approche analytique faisant appelle à différentes méthodes afin de définir l'ensemble des produits de conversion. De nombreuses techniques analytiques différentes de la GC et de l'HPLC sont donc utilisées par les auteurs de la littérature, comme la spectrométrie de masse pour les composés en solution ou la spectroscopie IR pour les solides. Cependant, les différentes techniques utilisées n'apportent pas le même niveau d'informations sur les produits. Par exemple, alors que les structures chimiques des produits caractérisables par GC sont identifiables, l'analyse par spectroscopie IR des solides permet d'avoir des informations moyennes sur les liaisons interatomiques qui se trouvent dans un échantillon. Ainsi, les données sur les produits sont incomplètes et dépendantes des méthodes analytiques utilisées. L'étude de la grande diversité des approches analytiques rencontrée dans la littérature ne permet pas de faire ressortir une approche analytique standardisée pour l'identification et la quantification de l'ensemble des produits de conversion hydrothermale. De plus, les différentes approches analytiques ne peuvent pas se comparer les unes des autres du fait que les auteurs étudient des échantillons différents les uns des autres.

III.3 Conclusions sur la caractérisation des produits de conversion

Les produits de conversion hydrothermale de charges lignocelluloses ont des propriétés très variées nécessitant une étape de fractionnement avant leurs caractérisations. Différentes procédures basées sur les propriétés de solubilité des composés sont rencontrées dans les études de la littérature pour échantillonner les produits. La caractérisation des espèces solubilisées dans l'eau ou des solvants organiques se fait principalement par des techniques spectroscopiques GC et HPLC qui vont aussi varier en fonction des auteurs. Cependant, ces techniques permettent de caractériser qu'une fraction de l'ensemble des produits. Certains auteurs cherchent donc à mettre en œuvre plusieurs techniques analytiques pour essayer de

caractériser l'ensemble des produits. Toutefois, aucune approche analytique permettant d'atteindre ce but ne se dégage de la littérature. Ainsi, pour atteindre l'objectif fixé pour ce travail de thèse, une nouvelle approche analytique multi-technique doit être développée. Cependant, les données disponibles pour le processus de sélection des méthodes qui sont les plus adaptées au cas de ce travail de thèse sont limitées du fait que l'importante diversité des échantillons étudiés par les différents auteurs de la littérature.

Bien que les approches analytiques utilisées par les auteurs de la littérature ne permettent qu'une caractérisation partielle des produits de conversion, les données analytiques disponibles permettent de proposer des schémas réactionnels pour les conversions hydrothermales des lignocelluloses. Ces connaissances vont être présentées dans la partie suivante.

IV Les schémas réactionnels de la conversion hydrothermale de charges représentatives de lignocellulose

IV.1 Conversion des glucides

Il a été montré dans la partie II.3 que les études de réactivités des glucides sont les plus nombreuses. Cependant, même si parmi les schémas de conversion des charges représentatives de la lignocellulose, celui des glucides est le mieux connu à ce jour, il n'est pas encore complètement défini. L'objectif de ce paragraphe est de faire l'état des connaissances sur la réactivité des glucides lors de leur liquéfaction hydrothermale.

IV.1.a Réactivité initiale des macromolécules glucidiques

L'étude des réactions de conversion des glucides lors d'un traitement hydrothermal a été principalement abordée en mettant en œuvre des réacteurs tubulaires. Dans ce type de réacteur, les charges étudiées sont injectées de manière continue dans le milieu hydrothermal et se retrouvent donc instantanément dans les conditions de réaction étudiées. L'intérêt de ce type de réacteur réside dans la possibilité de recueillir les produits de conversion après seulement quelques secondes de temps de séjour.

Lors de la conversion hydrothermale de la cellulose entre 290 et 400°C, à 25 MPa pour des temps de séjour compris entre 0,02 et 13 secondes (Sasaki et *al.*, 2003a; Sasaki et *al.*, 2004), du glucose et des oligomères de glucose ayant au moins six unités monomériques sont produits en quantités significatives. De tels composés proviennent de la dépolymérisation de la cellulose par hydrolyse de ses liaisons osidiques. Dans les mêmes conditions, cette réaction a aussi été mise en évidence lors de la conversion hydrothermale du cellobiose qui est le dimère de glucose lié par une liaison osidique β-1,4 semblable à celle de la cellulose (Figure A-22) (Kabyemela et al., 1998; Sasaki et al., 2002; Yu et al., 2008).

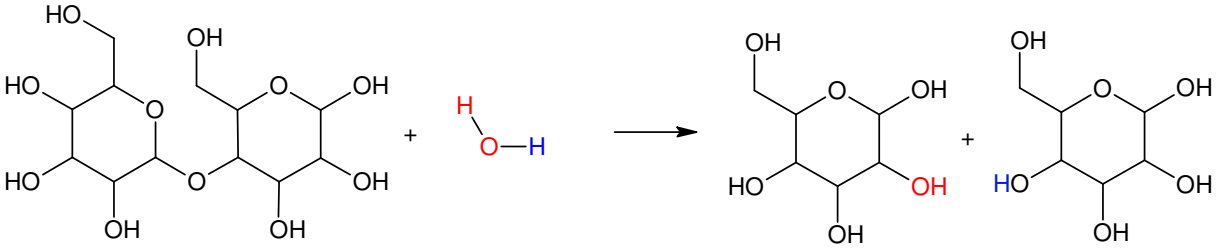


Figure A-22 : Réaction d'hydrolyse de la liaison osidique β-O-4 du cellobiose

Cependant, la nature semi-cristalline de la cellulose influence la nature des produits de conversion hydrothermale. Sasaki et *al*. ont montré en 2000 que pour une pression de 25 MPa, lorsque la température est inférieure à 350°C, les produits oligomériques ont un nombre de glucose plus faible que les produits qui proviennent de conversions réalisées à une température plus importante. Selon la température de réaction, les auteurs suggèrent deux mécanismes de dépolymérisation distincts : le mécanisme dit « hétérogène » pour les températures inférieures à 350°C et le mécanisme dit « homogène » pour les températures plus importantes. Lors de l'hydrolyse « hétérogène », ce sont principalement les liaisons osidiques de surface qui s'hydrolysent alors qu'à des températures supérieures à 350°C, les liaisons hydrogène de la cellulose responsables de sa cristallinité sont déstabilisées d'où une détérioration des cristaux cellulosiques et une solubilisation des chaînes polymériques de glucose dans le milieu. Dans ces conditions, même les liaisons osidiques qui se trouvaient dans le réseau cristallin de la cellulose peuvent s'hydrolyser et former ainsi dans un premier temps des oligomères de glucose ayant un degré de polymérisation important. Les liaisons osidiques des oligomères glucidiques sont ensuite hydrolysées à leur tour pour libérer du glucose dans le milieu.

L'hydroconversion d'hémicelluloses n'a fait l'objet de publications que dans de rare cas par rapport à celle de la cellulose (Ando et al., 2000; Jacobsen and Wyman, 2002; Lavarack et al., 2002; Matsunaga et al., 2008; Mochidzuki et al., 2003; Mok and Antal, 1992). L'hydrolyse des liaisons osidiques de l'hémicellulose a été mise en évidence par la détection dans le milieu réactionnel des mono- et oligomères hétéroglucidiques provenant de la fraction hémicellulosique de la biomasse. Cependant, Mochidzuki et Sakoda ont montré en 2003 par une étude thermogravimétrique en solution aqueuse de lignocelluloses que lors d'une augmentation de température de 3°C/min jusqu'à 300°C pour une pression de 10 MPa, les hémicelluloses commencent à s'hydrolyser vers 180-200°C, ce qui est une température plus faible que les 250-280°C nécessaires pour initier l'hydrolyse de la cellulose. Cette différence de réactivité s'explique par la nature amorphe des hémicelluloses qui les rend beaucoup plus sensibles à l'hydrolyse que la cellulose.

Au cours de la conversion hydrothermale des polymères glucidiques, des composés différents des produits d'hydrolyse sont aussi détectés dans le milieu réactionnel. Ces produits sont semblables à ceux observés lors de la conversion hydrothermale de leurs unités monomériques glucidiques (oses) comme le glucose dans le cas de la cellulose (Minowa et al., 1998). Ainsi, le schéma de conversion hydrothermale des macromolécules glucidiques passerait par une étape initiale de dépolymérisation par hydrolyse des liaisons glucidiques suivi par la transformation des unités glucidiques monomériques.

IV.1.b Réactivité des oses en conversion hydrothermale

Constituant monosaccharidique majoritaire de la biomasse lignocellulosique, le glucose est le composé utilisé communément pour l'étude de la réactivité des composés holocellulosiques depuis les années 1990, l'étude de son schéma réactionnel faisant encore l'objet de nombreuses publications de nos jours. Les études ont mis en évidence deux types de réactions qui se font en même temps : les réactions de déshydratation (Lira and McCrackin, 1993; Luijkx et al., 1993) et les réactions de rétro-aldolisation (Kabyemela et al., 1997b; Kabyemela et al., 1997c).

Luijkx et *al*. ont montré en 1993 que la conversion hydrothermale du fructose à une température comprise entre 290 et 400°C à la pression de 27,5 MPa pendant des temps de séjour inférieurs à 20 min produisait le 5-hydroxyméthylfurfural et le 1,2,4-benzènetriol en quantités significatives. Puis Srokol et *al*. ont montré en 2004 que des réarrangements de Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein des oses ont lieu durant l'hydroconversion des oses, ce qui explique l'isomérisation du glucose en fructose observée par Kabyemela et *al*. en 1997. Ainsi, unanimement accepté dans la littérature, le mécanisme réactionnel de déshydratation du glucose durant sa conversion hydrothermale serait à l'origine dans un premier temps de la formation du 5-hydroxyméthylfurfural et du 1,2,4-benzènetriol (Figure A-23). Les réactions de déshydratation étant réversibles, les conversions hydrothermales s'accompagneraient aussi de réactions d'hydratation où l'eau du milieu réactionnel joue le rôle de réactif.

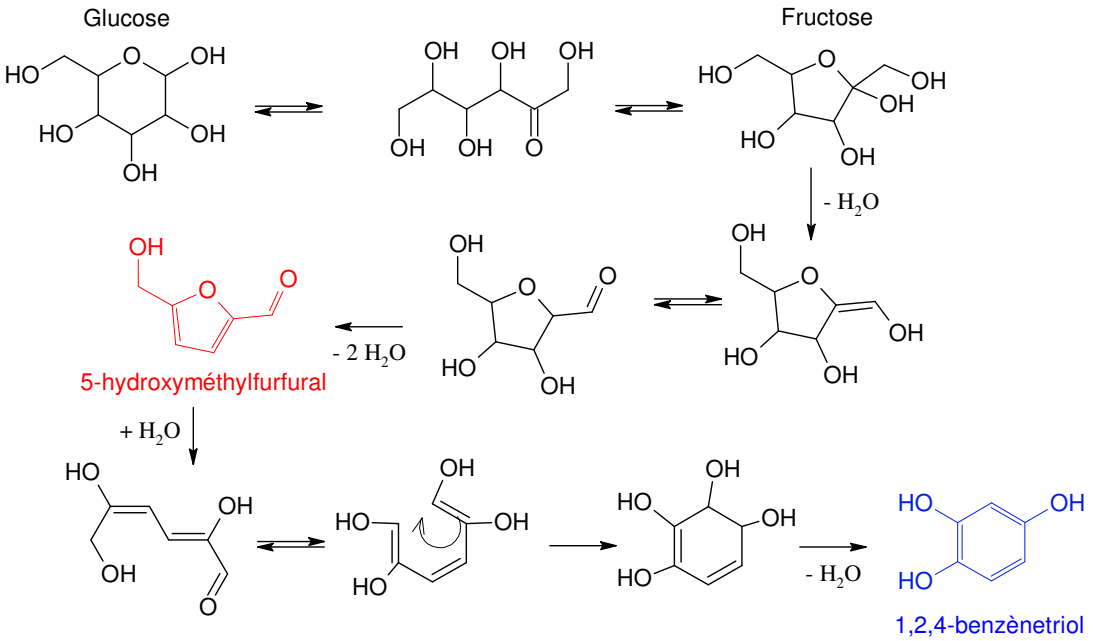


Figure A-23 : Mécanisme réactionnel de la formation du 5-hydroxyméthylfurfural et du 1,2,4-benzènetriol par déshydratation du glucose proposé dans la littérature (Srokol et al., 2004)

Le deuxième type de réaction subi par les oses serait la rupture de leur squelette carboné par rétro-aldolisation. Ce type de réaction a été suggéré par Kabyemela et *al*. en 1997 lors de l'étude de la conversion hydrothermale du glucose et du fructose en réacteur tubulaire entre 300 et 400°C, 25 et 40 MPa durant un temps de séjour inférieur à 2 secondes. La rétro-aldolisation du glucose et du fructose permet d'expliquer la présence d'érithrose et de glycoladehyde lorsque la rupture se fait entre les carbones 2 et 3, ainsi que celle du

dihydroxyacétone et du glycéraldéhyde lorsque la rupture se fait entre les carbones 3 et 4 (Figure A-24).

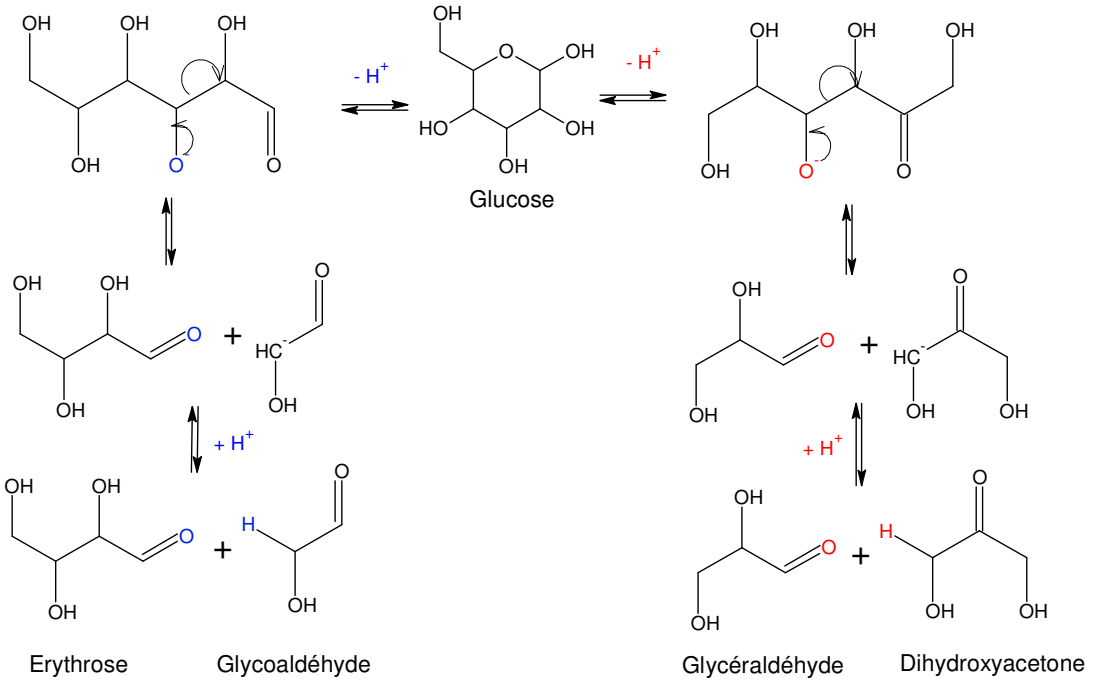


Figure A-24 : Mécanisme réactionnel de rupture du squelette carboné du glucose en érythrose, glycoaldéhyde, dihydroxyacétone et glycéraldéhyde par rétro-aldolisation (Kabyemela et al., 1997c)

La compétition réactionnelle entre les réactions d'hydratation/déshydratation et celles de rétro-aldolisation a aussi été observée lors de la conversion hydrothermale du xylose (Qi and Xiuyang, 2007).

A titre d'exemple, le schéma réactionnel de la conversion hydrothermale du glucose en réacteur tubulaire pour des temps de séjour très courts (quelques secondes) a été proposé par Aida et *al*. en 2007 sur la base des résultats analytiques des produits de réaction par HPLC (Figure A-25).

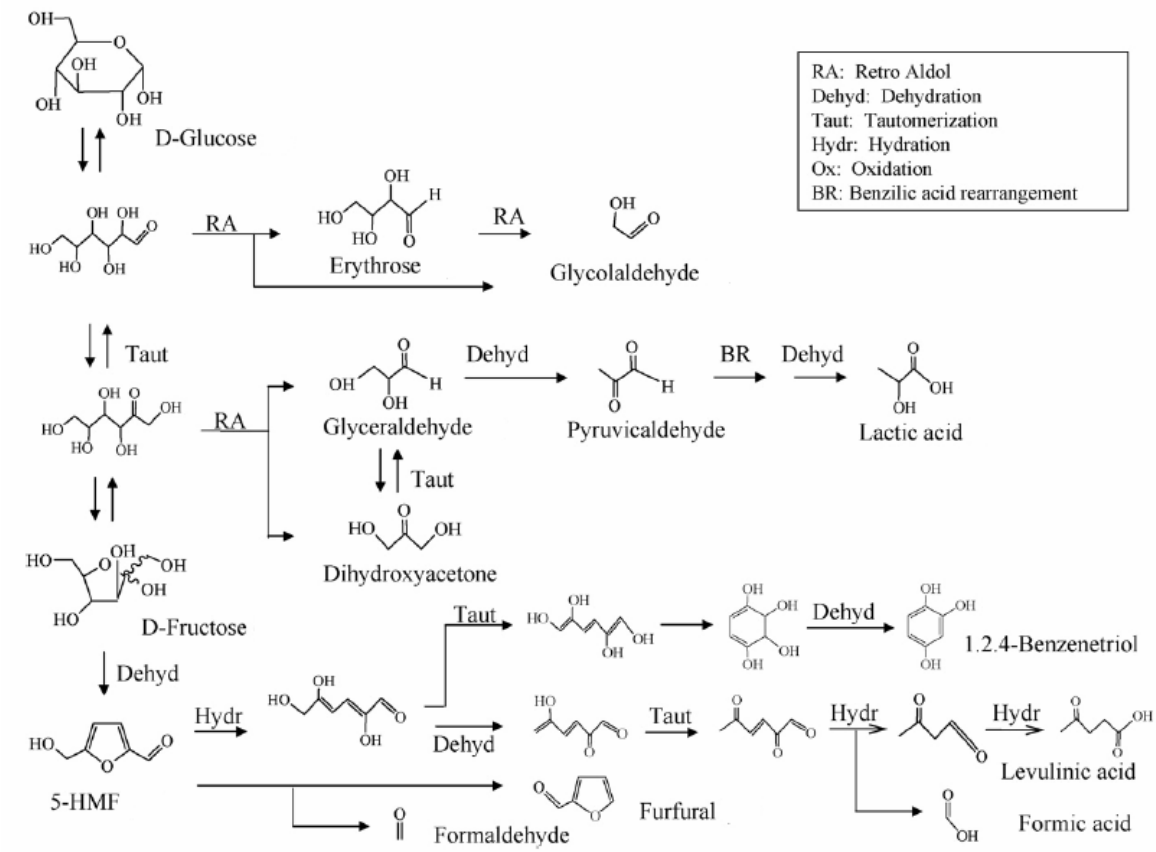


Figure A-25 : Schéma réactionnel de fragmentation du glucose lors de sa conversion hydrothermale pour des temps de séjour de quelques secondes (Aida et al., 2007a)

Des quantités significatives d'autres produits que ceux originaires de la déshydratation ou la rétro-aldolisation des molécules glucidiques ont aussi été misent en évidence dans les produits de réaction. Ces produits proviendraient de l'évolution dans le milieu hydrothermal des produits directs de conversion des oses. Ainsi la formation de pyruvaldéhyde proviendrait de la déshydratation suivie du réarrangement céto-énolique du glycéraldéhyde et du dihydroxyacétone (Kabyemela et al., 1997a). De l'acide lactique serait formé à partir du réarrangement benzylique du pyruvaldéhyde et serait à l'origine de la formation d'acide acrylique par déshydratation (Lira and McCrackin, 1993). De même, l'acide lévulinique serait produit par déshydratation et décarboxylation du 5-hydroxyméthylfurfural. Très récemment, Catallo et *al*. ont étudié en 2010 la conversion hydrothermale du glucose entre 300 et 400°C, à 41,5 MPa pendant 3 min par marquage isotopique par D et ^{18}O de l'eau du milieu réactionnel. Ces auteurs ont montré que l'eau joue un rôle prépondérant dans des réactions d'oxydo-réduction à l'origine d'acides carboxyliques et de CO_2.

Les réacteurs batch nécessitant une période de chauffe relativement lente pour atteindre les conditions d'étude, les temps de séjour étudiés sont donc de plusieurs dizaines de minutes. Ainsi, les études de la conversion hydrothermale du glucose en réacteur batch pour des temps de séjour plus important que ceux évoqués précédemment apportent des informations complémentaires sur la réactivité des oses par rapport au schéma de la Figure A-25. L'étude en réacteur batch combinée à la caractérisation par GC-MS des produits de conversion hydrothermale de glucides, a permis en 2003 à Kruse et Gawlik, puis en 2005 à Karagöz et *al*. ainsi qu'en 2010 à Catallo et *al*. de montrer que des produits hydrosolubles aromatiques et cycloènones substitués sont aussi présents en quantités non négligeables dans

le milieu réactionnel ainsi que des composés hydroinsolubles. Dans un premier temps, la formation de ces composés a été suggérée soit provenant de réactions de condensation aldolique (Srokol et al., 2004), soit provenant de réactions de polymérisation des furanes (Kruse and Gawlik, 2003), soit récemment suggéré par Catallo et *al*. en 2010 comme pouvant provenir d'une voie qu'ils ont nommé «aromatisation indirecte». Les auteurs expliquent la formation d'une partie des produits aromatiques *via,* entre autres, des réactions de cyclo-addition de Diels-Alder des fragments issus de la conversion des sucres (Figure A-26).

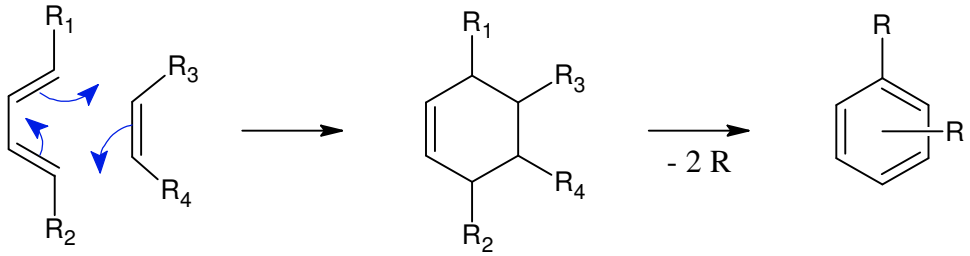


Figure A-26 : Mécanisme réactionnel de l'aromatisation indirecte par cyclo-addition de Diels-Alder des fragments de conversion hydrothermale des glucides (Catallo et al., 2010)

IV.1.c Influences des conditions de conversion sur la réactivité des glucides

L'une des particularités de l'eau proche de son point critique est la variation de ses propriétés physicochimiques avec les conditions de température et de pression (II.1.b). L'étude de l'influence des conditions de température et de pression réalisée par Kruse et Gawlik en 2003 a permis de proposer un schéma simplifier de conversion des glucides et de mettre en évidence que dans les conditions étudiées (330-410°C, 300-500, 15 min), le domaine subcritique favoriserait la voie de déshydratation des oses alors que le domaine supercritique favoriserait la voie de fragmentation des oses (Figure A-27).

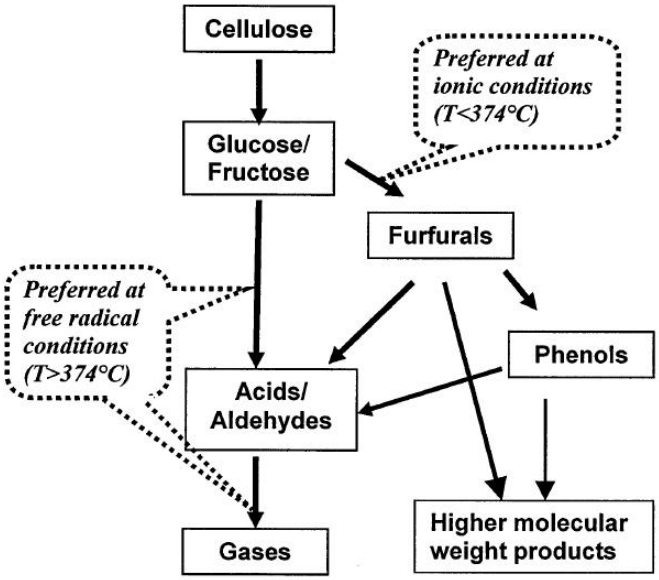


Figure A-27 : Schéma réactionnel simplifié de la conversion hydrothermale des glucides (Kruse and Gawlik, 2003)

L'étude des temps de réaction a principalement été faite sur des petites gammes de temps de l'ordre de la seconde ou la minute (Tableau A-6). L'étude de Knežević et *al*. est marginale et intéressante dans le sens où en 2007 et 2009 la conversion hydrothermale du glucose à 300 et 350 °C dans des tubes capillaires a été étudiée sur une plage étendue de temps de 10 s à 10 jours. De plus, l'effet de la concentration initiale sur les rendements de conversion a été abordé dans cette même étude. La Figure A-28 présentes les résultats obtenus.

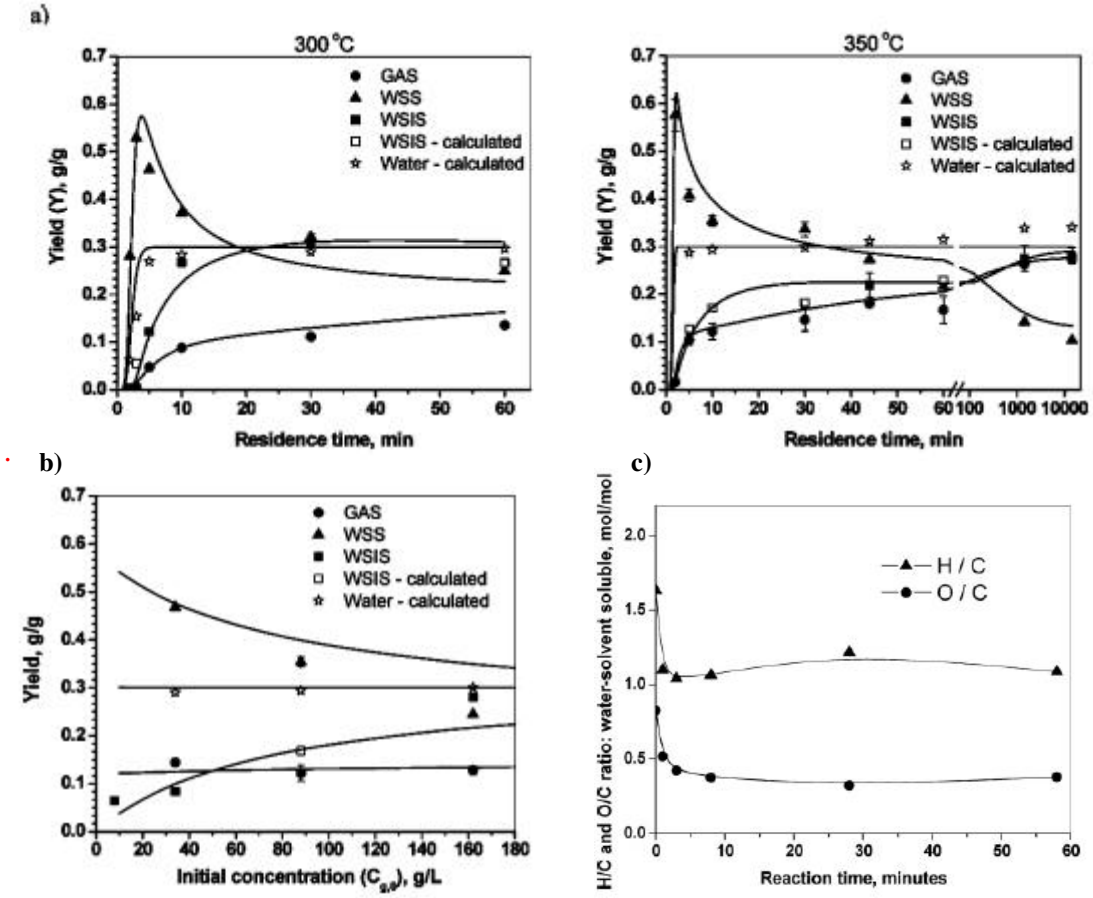


Figure A-28 : Evolution au cours de la conversion hydrothermale du glucose des rendements en produits gazeux (GAS), solubles dans l'eau et l'acétone (WSS) et insolubles (WSIS) avec (a) le temps de réaction à 300 et 350°C, (b) la concentration initiale à 350°C et (c) évolution des ratios molaires H/C et O/C des produits WSS avec le temps de réaction à 350°C (Knezevic et *al*., 2009a; Knezevic et *al*., 2007; Knezevic et *al*., 2009b)

Il a été mis en évidence que les rendements de conversion en produits gazeux (GAS), en produits solubles dans l'eau et l'acétone (WSS) et en produits insolubles (WSIS) évoluent fortement dans les 10 premières minutes de réaction. Les rendements en produits gazeux augmentent à 10-20 %m/m en 10 minutes puis stagnent. Les rendements en WSS augmentent rapidement à environs 60 %m/m dans les 5 premières minutes puis diminuent exponentiellement à environs 30 %m/m alors que les rendements en WSIS ont une croissance logarithmique jusqu'à environs 30 %m/m pour la conversion à 300°C et jusqu'à environs 20 %m/m pour la conversion à 350°C. La concentration initiale en glucose influence significativement les rendements en WSS et WSIS, son augmentation favorisant la formation de produits insolubles au détriment des composés WSS. L'étude de la composition élémentaire des produits WSS montre qu'ils sont moins riches en hydrogène et oxygène que le

glucose. Les ratios molaires H/C et O/C se stabilisent respectivement à environs 1 et 0,4 à partir de 5 minutes de conversion.

IV.1.d Conclusion sur la réactivité des glucides

Les réactions qui ont lieu au cours de la conversion hydrothermale des glucides lors des premières secondes ont été intensément étudiées et mettent en évidence un schéma complexe mettant en jeu différentes réactions compétitives. Le schéma réactionnel communément admis se compose de deux principales voies réactionnelles qui sont une voie d'aromatisation directe des oses par déshydratation et une voie de fragmentation par rétro-aldolisation. Cependant, l'évolution des produits primaires après plusieurs minutes de réaction a été peu étudiée. Par conséquent, les réactions subies par les produits primaires de conversion des glucides ne sont pas encore bien connues ni comprises. L'étude des produits de conversion nécessite la caractérisation de nombreux produits polydisperses en terme de masses moléculaires et de fonctionnalités chimiques. Le manque d'information sur les réactivités des produits primaires peut être mis en relation avec la difficulté rencontrée lors de la caractérisation du mélange complexe de produits. Une fraction non négligeable des produits a une faible solubilité dans les solvants ce qui rend la caractérisation structurale moins accessible que pour les produits se trouvant en solution. La structure chimique des composés de hautes masses moléculaires et par conséquent les réactions qui sont à leur origine sont encore méconnues. Des études récentes ont permis de suggérer une troisième voie réactionnelle d'aromatisation indirecte qui correspondrait à des réactions de condensation des produits de conversions présents dans le milieu hydrothermale.

IV.2 Conversions des composés phénoliques et ligneux

On constate un regain d'intérêt depuis les années 2000, relativement tardif par rapport aux glucides, pour l'étude de l'hydroliquéfaction des composés ligneux. Différents composés modèles et réels ont fait l'objet d'étude de réactivité en conversion hydrothermale. Cependant, les connaissances sur le schéma de conversion sont beaucoup moins avancées que dans le cas des glucides. Toutefois, un certain nombre de réactions qui se produisent au cours des conversions hydrothermales des composés phénoliques et ligneux ont été misent en évidences.

IV.2.a Rupture des liaisons phényléthers

La liaison éther est abondamment présente dans les polymères de lignine. De nombreux exemples montrent que la liaison éther n'est pas stable en milieux aqueux sub- et supercritiques (Bagnell et al., 1996; Gonzalez et al., 2004; Katritzky et al., 1990b; Lawson and Klein, 1985; Penninger et al., 1999; Siskin et al., 1990). La conversion du guaïacol dans l'eau à 383°C forme en quelques minutes du catéchol, du méthanol, du phénol et du o-crésol (Lawson and Klein, 1985). Le catéchol et le méthanol sont des produits d'hydrolyse du guaïacol alors que le phénol et le o-crésol sont des produits de rupture homolytique du guaïacol. Ainsi la rupture de la liaison éther en milieux aqueux proche du point critique est le fruit d'une compétition entre une réaction d'hydrolyse et une décomposition par un mécanisme radicalaire. La même compétition entre réactions radicalaires et ioniques a été observée lors

de la conversion complète du cyclohéxylphényl éther en 7 minutes à 460°C (Katritzky et al., 1994) et du benzylphényl éther entre 270 et 370°C et ajout de carbonates Figure A-29 (Roberts et al., 2010).

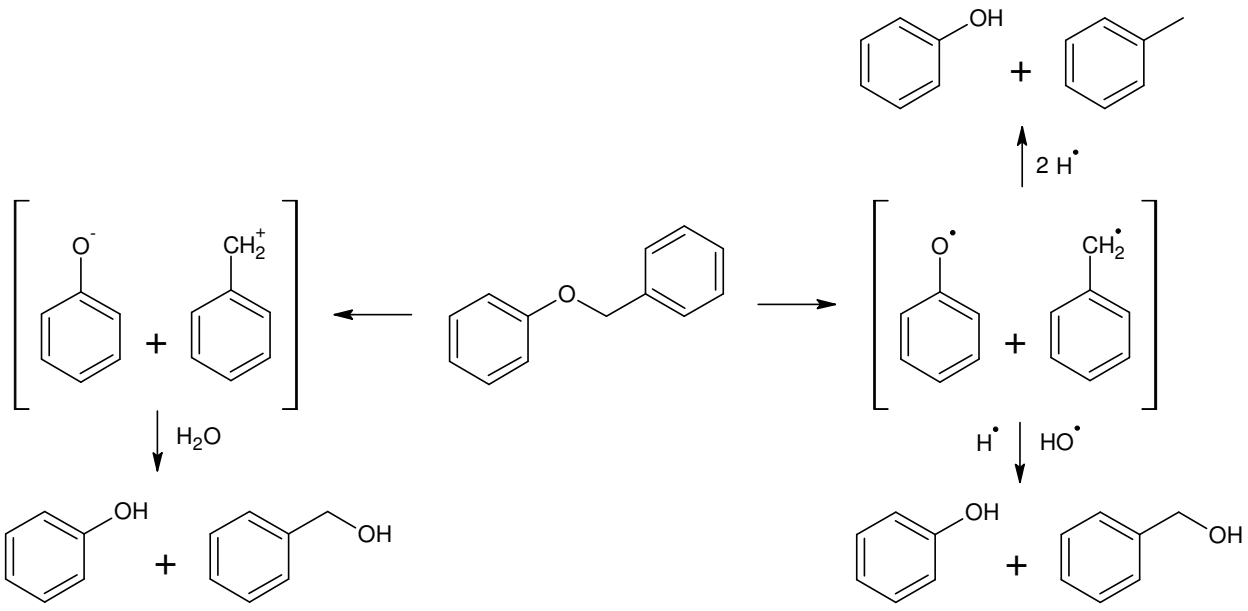


Figure A-29 : Mécanismes ionique et radicalaire de la rupture de la liaison phényléther en conversion hydrothermale (Roberts et al., 2010)

IV.2.b Rupture des liaisons C-C

La lignine est un composé riche en noyaux aromatiques substitués. Les études de conversion des composés benzéniques substitués en en milieu aqueux proche du point critique ont montré que les noyaux aromatiques sont stables alors que leurs substituants subissent des ruptures homolytiques selon un mécanisme radicalaire en chaîne (Katritzky et al., 1990c; Townsend et al., 1988). Elle intervient principalement en α et β sur la chaîne carbonée substituante les cycles (Katritzky et al., 1994). Une chaîne aliphatique linéaire est plus réactive qu'une chaîne aliphatique ramifiée qui l'est moins qu'un cyclohexyle et phényle (Katritzky et al., 1994). Par exemple, l'hexylbenzène est converti avec un taux de conversion de 87%, formant principalement du toluène et de l'éthylbenzène après 1 heure en milieu aqueux à 460°C et 15% d'acétate de sodium (Figure A-30). Ainsi des ruptures des liaisons C-C sont possibles en milieux aqueux proches du point critique dans l'environnent proche de noyaux aromatiques, mais ces ruptures sont relativement lentes par rapport à la rupture d'une liaison faisant intervenir un hétéroatome (Townsend et al., 1988).

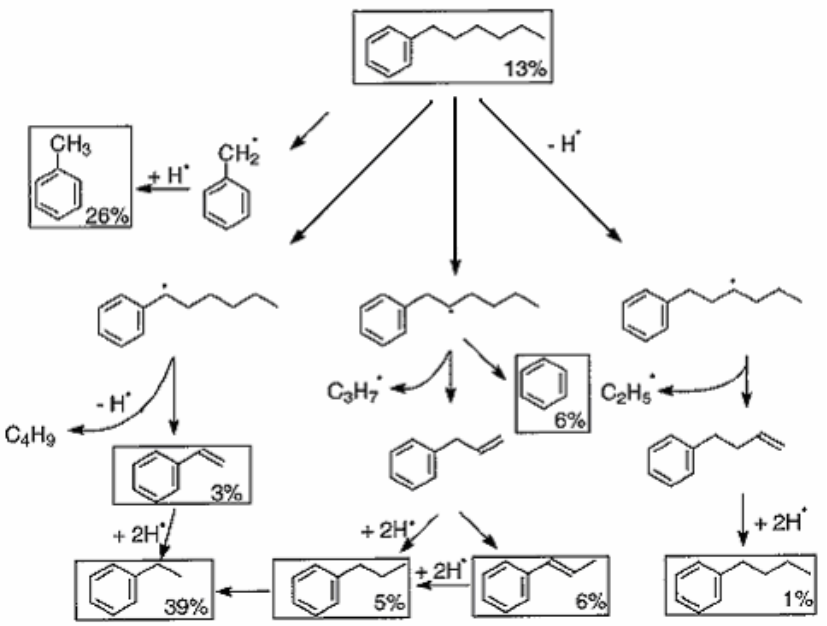


Figure A-30 : Produits de dégradation de l'hexylbenzène après 1 heure à 460°C et 15% d'acétate de sodium (Katritzky et al., 1994).

IV.2.c Alkylation et acylation des cycles benzèniques

Lorsque les noyaux aromatiques sont en présence d'électrophiles (alcools, aldéhydes, alcènes, ...) dans le milieux aqueux sub- et supercritiques, ils sont alkylés (Bagnell et *al*., 1996; Chandler et *al*., 1998; Chandler et *al*., 1997; Katritzky et *al*., 1990a; Sato et *al*., 2002a; Sato et *al*., 2001; Sato et *al*., 2002b; Siskin et *al*., 1990). Par exemple, l'alkylation du phénol par le tert-butanol (Figure A-31), l'iso-propanol et le n-propanol a été étudiée à des températures de 275 et 400°C. Dans le cas des réactions réalisées à 275°C, l'alkylation la plus rapide se fait avec le tert-butanol, à l'équilibre le taux de conversion étant de 30% pour des rendements de 10% d'ortho-alkylation et de 20% de para-alkylation (Chandler et al., 1998). Alors que dans le cas des réactions réalisées à 400°C avec le tert-butanol, le taux de conversion est de 83%, avec un ratio 20 fois plus important d'ortho-alkylation par rapport à la para-alkylation (Sato et al., 2002a). De plus, l'alkylation du phénol par le propan-2-ol à 400°C est aussi principalement à l'origine d'une ortho-alkylation mais elle se fait plus lentement. Ces exemples montrent que l'alkylation est régiosélective et que les cinétiques vont dépendre de la structure des réactifs. La déalkylation étant aussi une réaction possible dans le milieu hydrothermale, il existe une compétition entre les réactions d'alkylation et de déalkylation des cycles aromatiques.

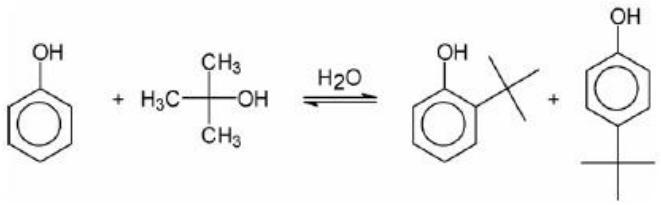


Figure A-31 : Alkylation du phénol en milieux aqueux sub- et supercritiques par le tert-butanol

L'acylation entre le résorcinol et l'acide acétique a aussi été observée (Figure A-32), mais avec un rendement beaucoup plus faible que l'alkylation. Le taux de conversion à l'équilibre à 290°C est de seulement 4% (Brown et al., 2000). Ainsi, les acides carboxyliques et les carbonyles peuvent aussi réagir avec les cycles aromatiques au cours des conversions hydrothermales.

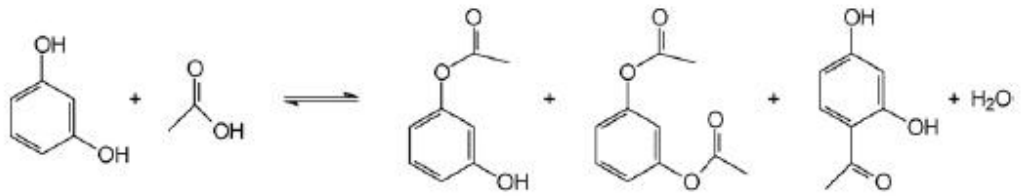


Figure A-32 : Acylation du résorcinol par l'acide acétique en milieux aqueux sub- et supercritiques (Brown et al., 2000)

IV.2.d Conversion hydrothermale des lignines

Les auteurs ayant étudié la conversion hydrothermale de la lignine ont observé des produits de conversions très polydisperses dont une quantité significative (de 30 à 80 %m/m) correspond à des résidus solides de conversion difficiles à caractériser (Bobleter, 1994; Saka and Konishi, 2001; Yoshida et al., 2005). Saisu et *al*. en 2003 ont montré par ajout de phénol en excès que la conversion hydrothermal de lignine s'accompagne de réactions de condensation à l'origine d'une partie significative des résidus solides (Saisu et al., 2003). Par exemple, Okuda et *al*. en 2004 ont montré que la conversion de la lignine organosolve à 400°C dans un mélange de ratio phénol/eau de 1,4 pendant 1 heure en réacteur batch permet de limiter à seulement 1% massique la fraction solide des produits (Okuda et al., 2004). Le mécanisme proposé est l'inhibition des réactions de condensation par piégeage des composés qui normalement prennent part à la formation des résidus solides par condensation. Sur la base de ces observations, Wahyudiono et *al*. en 2008 ont proposé un mécanisme réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine ou elle serait dans un premier temps solubilisé totalement dans le milieu par hydrolyse de ses liaisons éthers puis que des composés de hautes masses moléculaires seraient formés lors de réactions de condensation (Figure A-33)(Wahyudiono et *al*., 2008).

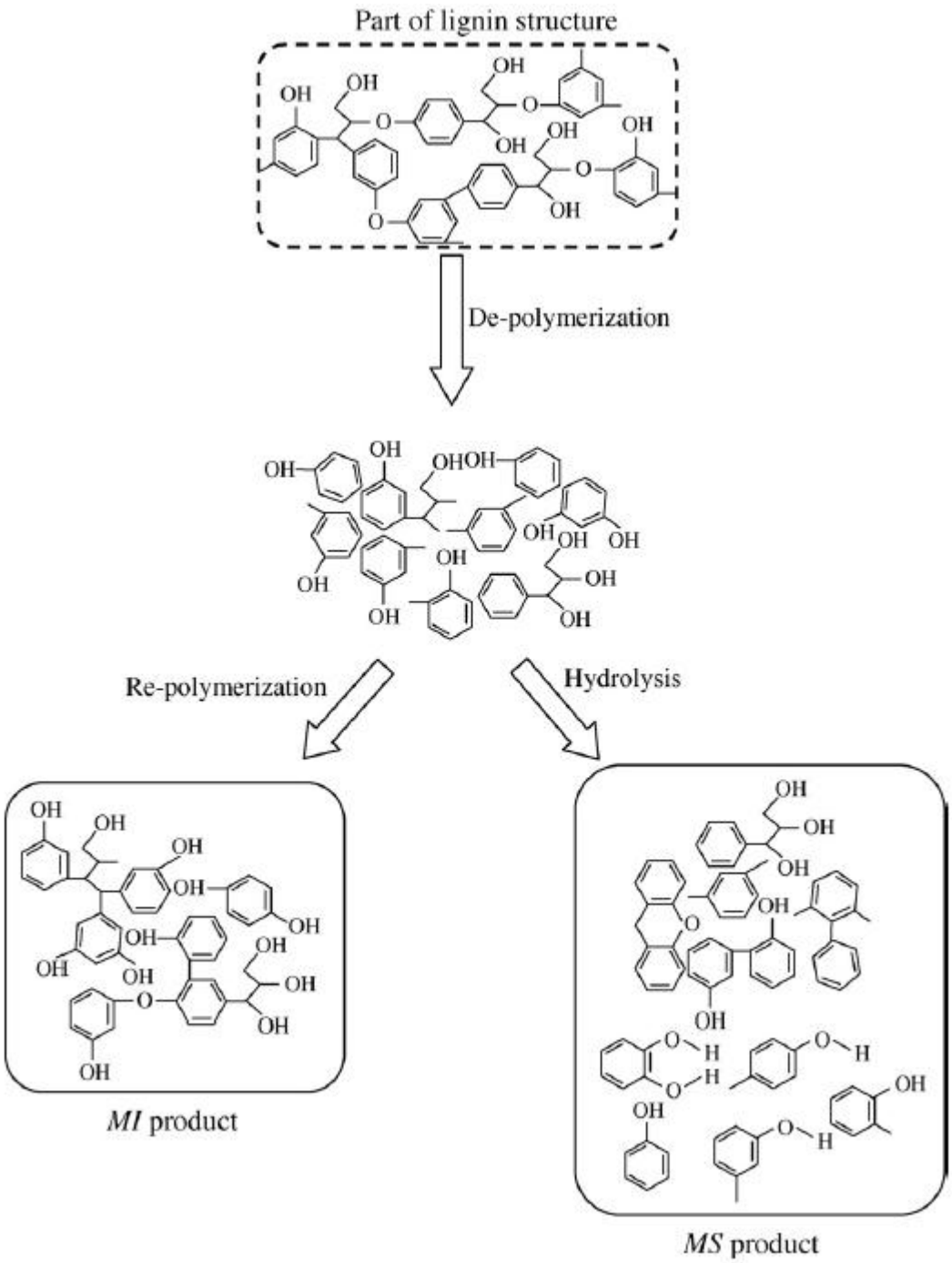


Figure A-33 : Schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine par hydrolyse totale (MS : Méthanol Soluble ; MI : Méthanol Insoluble) (Wahyudiono et *al*., 2008)

Cependant, l'observation de la réactivité de la lignine organosolve dans la cellule à diamant Ancell a montré que les particules de lignine sont sous la forme de précipité au cours de sa conversion ce qui semble montrer qu'une partie seulement de la lignine se solubiliserait dans le milieu hydrothermal (Fang et al., 2008b). Ainsi, les phénomènes interfaciaux qui accompagnent la conversion hydrothermale de la lignine ne sont pas encore totalement compris. Il en est de même pour leurs influences sur la formation des résidus solides. C'est pourquoi, ils proposent un schéma réactionnel qui diffère par rapport au précédent au niveau de la formation des résidus solides qui proviendraient aussi de résidus polymériques non hydrolysés du fait du manque de solubilisation dans le milieu (Figure A-34).

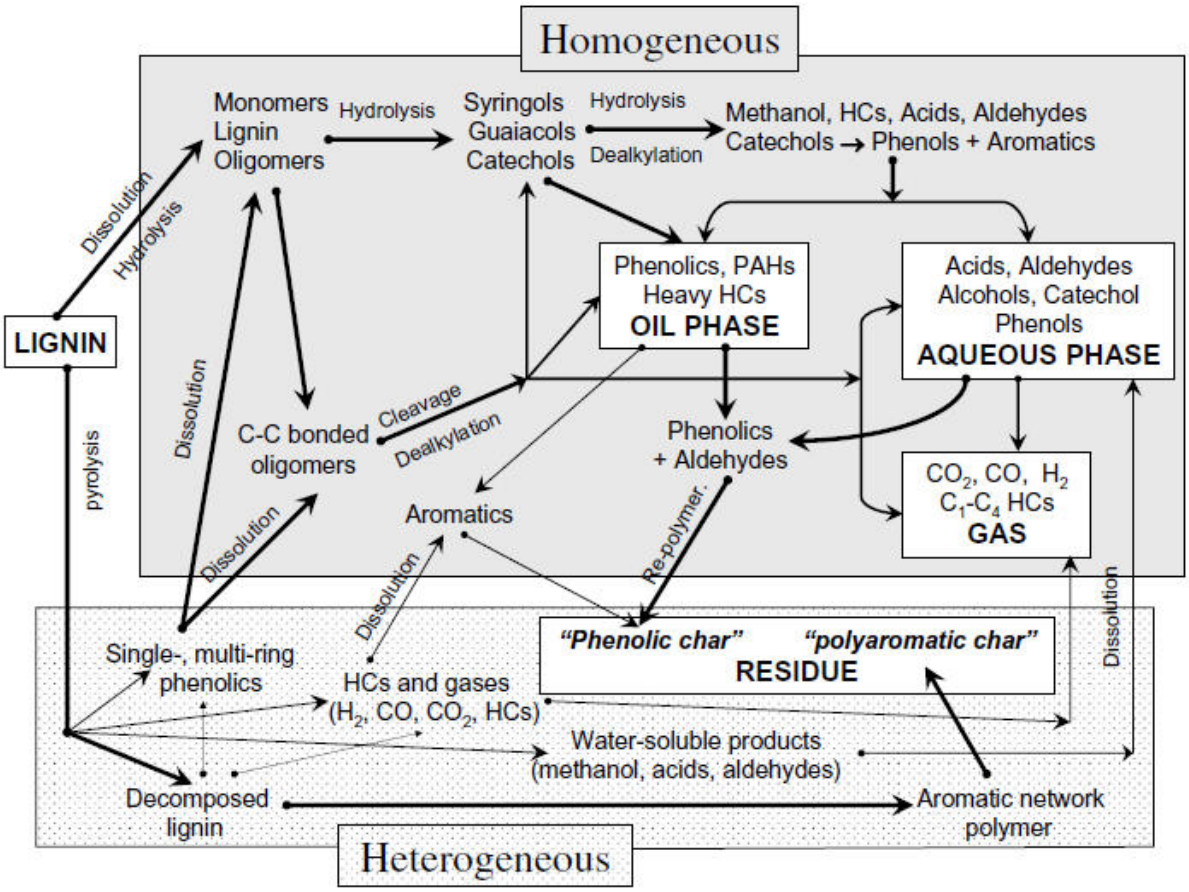


Figure A-34 : Schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine partiellement solubilisée (Fang et al., 2008b)

IV.2.e Conclusion sur la réactivité des composés ligneux

L'étude du schéma réactionnel des composés ligneux en conversion hydrothermale est complexe à étudier du fait de l'importante complexité chimique de la fraction ligneuse ainsi que de la quantité importante de résidus solides de conversion. L'étude de la réactivité des composés phénoliques modèles a montré que les liaisons éthers peuvent être rompues, que de nombreux mécanismes réactionnels sont en compétition et que des réactions d'alkylation ont lieu sur les cycles aromatiques. Comme dans le cas des glucides, une double compétition réactionnelle a été mise en évidence au cours des conversions hydrothermales, des compétitions d'une part entre les réactions de mécanisme ionique et celles de mécanisme radicalaire, et d'autre part entre les réactions de fragmentation et celles de condensation. Peu d'études sont publiées sur l'influence des conditions de réaction sur les sélectivités de conversion.

IV.3 Conversion de biomasses lignocellulosiques réelles

De même que dans le cas des études sur la conversion hydrothermale de la lignine, l'importante fraction de résidus solides rend l'étude de la réactivité de la biomasse

lignocellulosique complexe. Les glucides tout comme la lignine produisent à la fois des composés hydrophobes comme les dérivés phénoliques et des composés hydrophiles comme le méthanol, certains produits comme l'acide acétique provenant des deux types de produits (Xu and Lad, 2008). Dans le matériau lignocellulosique composite, les différentes fractions réagissent à des températures différentes et avec des cinétiques différentes (Matsunaga et *al*., 2008; Navarro et *al*., 2009; Yu et *al*., 2008). L'hémicellulose et lignine commencent à réagir vers 180°C alors que la cellulose commence à réagir vers 330°C. Toutefois, la lignine se décompose lentement avec de faible rendement alors que les glucides se convertissent très rapidement avec d'important rendement lorsque la température est suffisante. La complexité du matériau ainsi que l'importante diversité des produits de réaction ne permettent donc pas l'élaboration d'un schéma réactionnel détaillé.

De plus, la nature composite de la biomasse lignocellulosique réelle influencerait les sélectivités de conversion. Des sélectivités différentes sont mises en évidence lors de la conversion du bois par rapport à celles observées pour les conversions de ses fractions constitutives converties séparément. Par exemple, le bois de hêtre constitué respectivement de 50, 23,4 et 26,5%m/m de cellulose, d'hémicellulose et de lignine se converti en réacteur batch à 380°C, 100 MPa, pendant 4 minutes, avec un rendement de 80,1 %m/m en produits solubles dans l'eau. Les rendements massiques obtenus pour les conversions des constituants lignocellulosiques (cellulose, xylane et lignine) convertis séparément sont de 86,3, 93,7 et 30 %m/m. Le rendement en fraction soluble dans l'eau théoriquement attendu pour la conversion du bois de hêtre d'après sa composition était de 73 %m/m. Ainsi, dans cet exemple, moins de résidus solides sont réellement obtenus que ceux qui étaient attendus dans le cas théorique (Yoshida et al., 2005).

IV.4 Modèle cinétique de conversion hydrothermale des lignocelluloses

Les premiers modèles cinétiques publiés sur la conversion hydrothermale de lignocelluloses portaient sur la conversion des composés glucidiques. Kabyemela et *al*. ont modélisé à partir de 1997 la décomposition du glucose entre 300 et 400°C, 25 et 40 MPa pour des temps de séjours de quelques secondes (Kabyemela et *al*., 1999). Le modèle porte sur les cinétiques initiales de décomposition du glucose et sur les réactions de la voie de rétro-aldolisation. Ainsi, le modèle correspond à une seule des trois principales voies réactionnelles du glucose. Sasaki et al en 2004 ont déterminé les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels des constantes cinétiques du premier ordre de décomposition de la cellulose en réacteur tubulaire à 25 MPa, entre 290 et 400°C et pour des temps de réaction inférieurs à 13,1 secondes (Sasaki et *al*., 2004). Ils ont montré que la décomposition de la cellulose devenait plus rapide que la décomposition du glucose vers 350°C. Le xylose à fait l'objet d'une modélisation par Qi et Xiuyang en 2007 dans des conditions hydrothermales subcritiques (Qi and Xiuyang, 2007). D'autres composés monomériques comme le HMF (Luijkx et *al*., 1993) (Chuntanapum et *al*., 2008), l'acide vanillique (Gonzalez et *al*., 2004) ou des éthers benzyliques (Funazukuri et *al*., 1997; Gonzalez and montané, 2005) ont aussi fait l'objet de modélisations cinétiques. Cependant, la modélisation cinétique de la conversion hydrothermale des composés macromoléculaires comme la lignine ou la biomasse lignocellulosique réelle est quasiment inexistante dans la littérature.

La plus part des modèles cinétiques correspondent aux cinétiques initiales rencontrées pour des temps de séjours très court de quelques secondes. Ce n'est que très récemment que des modélisations pour des conversions plus longues de plusieurs dizaines de minutes sont apparues dans la littérature (Knezevic et *al*., 2009a; Qi and Xiuyang, 2008; Rogalinski et *al*.,

2008). L'importante polydispersité des produits de réaction contraint les modèles à ne prendre en compte que de vastes lumps en produits ce qui nécessite de faire des hypothèses sur les regroupements de produits et sur les voies réactionnelles principales modélisées. Par conséquent, les modèles cinétiques publiés mettent en jeu des schémas réactionnels différents. C'est le cas par exemple pour les modèles cinétiques de conversion du glucose proposés par Qi et Xiuyang en 2008 pour des températures de 180-220 °C et des temps de réaction de 10-180 min et par Knežević et al. en 2009 pour des températures de 300-350°C et des temps de réaction de 0-60 min (Figure A-35).

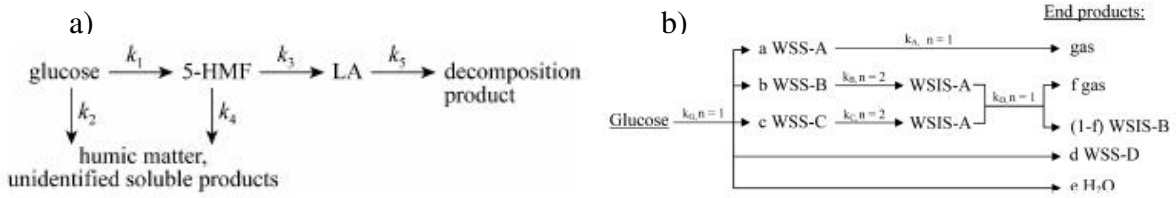


Figure A-35 : Schéma modélisé de la conversion hydrothermale du glucose par a) Qi et Xiuyang en 2008 (5-HMF : 5-hydroxyméthylefurfural ; LA : acide lévulinique) et b) Knežević et al. en 2009 (WSS : produits solubles dans l'eau et l'acétone ; WSIS : produits insolubles dans l'eau et l'acétone)

Les lois de vitesse généralement utilisées pour l'ensemble des modèles cinétiques sont classiquement des expressions simples constituées d'une constante cinétique suivant la loi d'Arrhénius et des ordres partielles de 1 par rapport aux réactifs (Équation A-2).

Équation A-2 : $$v = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot \prod_i [i]^{\alpha}$$

Les études montrent que la même loi d'Arrhénius n'est généralement valable que dans l'un des domaines de température sub- ou supercritique et que les paramètres cinétiques changent au passage d'un domaine à l'autre. De plus, elles montrent que les valeurs des paramètres cinétiques sont aussi dépendantes de la pression (Figure A-36).

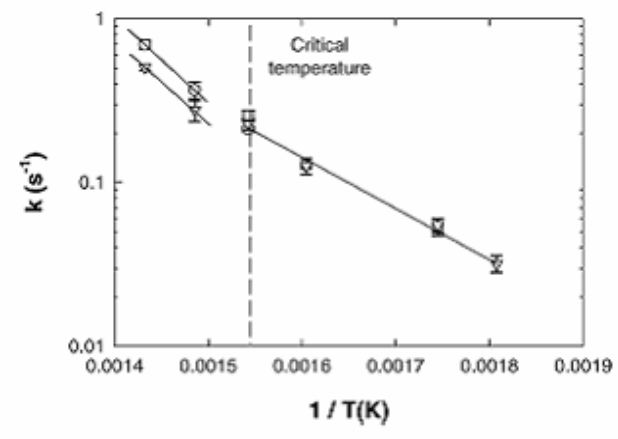


Figure A-36 : Diagramme d'Arrhenius de la constante cinétique de premier ordre de décarboxylation de l'acide vanillique à la pression de 22,5 MPa (□), 25 MPa (○) et 30 MPa (Δ) (Gonzalez et *al*., 2004)

De manière à modéliser l'effet de la pression sur les cinétiques de conversion, certains auteurs utilisent le volume d'activation de la théorie de l'état de transition pour relier la constante cinétique à la constante diélectrique du milieu *via* l'expression de Kirkwood (Équation A-3)(Bröll et *al*., 1999; Clifford, 1999; Kruse and Dinjus, 2007b; Loppinet-Serani et *al*., 2010; Savage et *al*., 1995).

Équation A-3 : $$\ln k = \ln k^{'} - \left(\frac{Na}{RT}\right) \cdot \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)} \cdot \left[\frac{\mu_A^2}{r_A^2} + \frac{\mu_B^2}{r_B^2} - \frac{\mu_{M^{\neq}}^2}{r_{M^{\neq}}^3}\right]$$

Cependant, aucune approche mécanistique de modélisation publiée ne permet de bien prédire l'influence des propriétés physico-chimiques du milieu hydrothermale sur les cinétiques de conversion.

Le Tableau A-8 recense les paramètres cinétiques déterminés par les différents auteurs de la littérature au cours de la conversion hydrothermale de lignocelluloses.

Tableau A-8 : Paramètre cinétique des modèles de conversion hydrothermale des lignocelluloses

Réaction	Charge étudiée	Conditions opératoires étudiées	Données cinétiques Déterminées	Référence
Décomposition par la voie de rétro-aldolisation	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 4{,}29.10^{12}$ min^{-1} Ea = 135,71 kJ.mol^{-1} n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)
		Réacteur tubulaire 300-400°C 25-40 MPa 0,2-2 s	$k_0 = 2{,}57.10^{11}$ s^{-1} Ea = 96 kJ.mol^{-1} n = 1	(Kabyemela et *al*., 1997b)
		Réacteur tubulaire 175-400°C 25 MPa 0,1-382,5 s	$k_0 = 1{,}33.10^{10}$ s^{-1} Ea = 121 kJ.mol^{-1} n = 1	(Matsumura et al., 2006)
	Xylose	Réacteur batch 180-220°C 10 MPa 0-125 min	$k_0 = 5{,}03.10^{13}$ min^{-1} Ea = 143,14 kJ.mol^{-1} n = 1	(Qi and Xiuyang, 2007)
		Réacteur tubulaire 450-650°C 25 MPa 0-40 s	$k_0 = 1{,}5.10^{13}$ s^{-1} Ea = 134,0 kJ.mol^{-1} n = 1	(Goodwin and Rorrer, 2010)
Décomposition par la voie d'aromatisation	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 5{,}06.10^{9}$ min^{-1} Ea = 108,03 kJ.mol^{-1} n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)

Réaction	Charge étudiée	Conditions opératoires étudiées	Données cinétiques Déterminées	Référence
directe par déshydratation	Xylose	Réacteur batch 180-220°C 10 MPa 0-125 min	$k_0 = 2{,}26.10^{10}$ min^{-1} Ea = 111,47 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2007)
		Réacteur tubulaire 450-650°C 25 MPa 0-40 s	$k_0 = 1{,}2.10^{12}$ s^{-1} Ea = 120,1 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Goodwin and Rorrer, 2010)
Décomposition globale	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 1{,}4.10^{11}$ min^{-1} Ea = 118,85 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)
		Tube capillaire 250-350°C / 10 s-10 j	$k_0 = 7{,}7.10^{8}$ s^{-1} Ea = 114 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Knezevic et *al.*, 2009a)
	Fructose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 5-100 min	$k_0 = 7{,}92.10^{12}$ min^{-1} Ea = 126,8 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Li et *al.*, 2009)
	Xylose	Réacteur tubulaire 350-400°C 40 MPa 0,2-1,2 s	$k_0 \approx 7{,}6.10^{8}$ s^{-1} Ea = 101 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Aida et al., 2010)
	Hexoses, pentoses et hexouronic acids	Réacteur tubulaire 200-240°C 10 MPa 0-300 s	Ea = 100-150 $kJ.mol^{-1}$ Ln k_0 = (Ea-70)/(553.R) => k0 = $4{,}9.10^{8}$-$1{,}6.10^{15}$ s^{-1} n = 0,7-1,3	(Usuki et *al.*, 2008)
	Cellulose	Réacteur tubulaire 198-257°C 10 MPa 1-14,5 min	$k_0 = 4{,}6.10^{14}$ s^{-1} Ea = 168,7 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Rogalinski et *al.*, 2008)
	Paille		$k_0 = 2{,}9.10^{7}$ s^{-1} Ea = 90,5 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	
Hydrolyse d'une liaison éther	Dibenzyl ether	Réacteur batch 280-310°C / 0-200 min	$k_0 = 1{,}22.10^{5}$ s^{-1} Ea = 112 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Funazukuri et *al.*, 1997)

Réaction	Charge étudiée	Conditions opératoires étudiées	Données cinétiques Déterminées	Référence
	Dibenzylether	Réacteur tubulaire 325-390°C 22,5-36,2 MPa 0-12 s	$k_0 = 1,4.10^{18}$ s^{-1} Ea = 160 $kJ.mol^{-1}$ n = 1 (SN1)	(Gonzalez and montané, 2005)
	méthyl t-butyl ether	réacteur batch 150-370°C 25 MPa 0-600 s	$k_0 = 5,4.10^{4}$ s^{-1} Ea = 105 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Taylor et *al.*, 2000)
Conversion du HMF en acide lévulinique	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 2,62.10^{6}$ min^{-1} Ea = 89,28 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)
Aldolisation	Benzaldehyde + 2-Butanone	réacteur batch 250-350°C 4-9 MPa 0-35 h	$k_0 \approx 1,9.10^{4}$ min^{-1} Ea = 22,6-24,7 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Nolen et *al.*, 2003)
Condensation	t-butyl alcool + Dérivés phénoliques	réacteur batch 250-300°C 34 MPa 0-120 h	$k_0 \approx 9,9.10^{6}$-$5,9.10^{9}$ s^{-1} Ea = 83,6-121,2 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Chandler et *al.*, 1998)
	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 3,57.10^{9}$ min^{-1} Ea = 108,91 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)
	Dibenzylether	Réacteur tubulaire 325-390°C 22,5-36,2 MPa 0-12 s	$k_0 = 3,6.10^{18}$ s^{-1} Ea = 170 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Gonzalez and montané, 2005)
Conversion des composés furaniques	Glucose	réacteur batch 180-220°C 10 MPa 10-180 min	$k_0 = 1,21.10^{8}$ min^{-1} Ea = 95,40 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2008)
	HMF	réacteur tubulaire 290-400°C 27,5 MPa	$k_0 = 3,3.10^{4}$ min^{-1} Ea = 47,7 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Luijkx et *al.*, 1993)
		Réacteur tubulaire 175-450°C 25 MPa 80-400 s	$k_0 = 3,41.10^{3}$ s^{-1} Ea = 75,76 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Chuntanapum et *al.*, 2008)

Réaction	Charge étudiée	Conditions opératoires étudiées	Données cinétiques Déterminées	Référence
	Furfural	Réacteur batch 180-220°C 10 MPa 0-125 min	$k_0 = 1,19.10^5$ min^{-1} Ea = 58,84 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Qi and Xiuyang, 2007)
Gazéification	Acide formique	Réacteur tubulaire 320-500°C 17,8-30,3 MPa 1,4-80 s	$k_0 = 1,6.10^6$ s^{-1} Ea = 85,69 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Yu and Savage, 1998)
	HMF	Réacteur tubulaire 175-450°C 25 MPa 80-400 s	$k_0 = 2,87.10^5$ s^{-1} Ea = 109,58 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Chuntanapum et *al.*, 2008)
	Acide vanillique	Réacteur tubulaire 280-370°C 22,5-30 MPa 5-25 s	$k_0 = 8,1.10^4$ s^{-1} Ea = 57 $kJ.mol^{-1}$ n = 1	(Gonzalez et al., 2004)

k_0 : Facteur pré-exponentiel
Ea : Energie d'activation
n : Ordre partiel

IV.5 Conclusion sur les schémas réactionnels de conversion des charges lignocelluloses

Si les schémas réactionnels de conversion des glucides ont fait l'objet de nombreux travaux de la littérature, il apparaît nettement, à l'issue de cette étude bibliographique, que les composés modèles ligneux, et plus encore, la biomasse lignocellulose réelle ont été bien moins étudiés. Par conséquent, les voies réactionnelles de transformation des composés holocellulosiques et ligneux ne sont pas connues avec la même maturité. Les schémas réactionnels proposés font apparaître une compétition réactionnelle entre des réactions de fragmentation et de condensation. Les réactions de fragmentations, notamment pour la conversion du glucose, sont bien décrites et communément admises. Cependant, il existe un manque important d'informations sur les mécanismes de formation des composés de hautes masses moléculaires qui peut être relié à leur complexité de caractérisation dans des effluents de composition chimique complexe. La caractérisation analytique de ces produits constitue donc un verrou qu'il est indispensable de lever pour accéder à la compréhension de l'ensemble des mécanismes de transformation des lignocelluloses. De plus, peu d'études ont été réalisées dans des conditions de réaction et d'analyse comparables. Par conséquent, les effets des conditions opératoires sur les réactivités sont encore que partiellement connus. La modélisation cinétique des conversions est donc généralement délicate et se restreint aux conditions étudiées.

V Conclusion de l'état de l'art

Cette étude bibliographique montre que la biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable représentant un matériau chimiquement complexe et très diversifié. De nature composite et polymérique, cette biomasse est constituée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine qui sont associées dans une structure composite à la fois glucidique et polyphénolique. Ainsi il apparaît que l'extraction de composés polymériques structuraux sans modification chimique est difficile et leurs caractérisations souvent incomplètes. C'est pourquoi, sélectionner et disposer de molécules modèles représentatives de ce matériau et de structure bien caractérisée est nécessaire pour étudier la réactivité des lignocelluloses. Par conséquent, le choix des composés lignocellulosiques étudiés sera déterminant dans l'étude de réactivité des différents constituants de la biomasse lignocellulosique.

Les milieux aqueux proches du point critique de l'eau pure, ou milieu hydrothermal, sont des milieux réactionnels aux propriétés particulières : pouvoir solvant de composés organiques, phénomènes de transferts très rapides, actions hydrolytique et catalytique acido-basique. De plus, les propriétés physicochimiques du milieu hydrothermal sont ajustables avec des variations des conditions opératoires de température et de pression. Par conséquent, le milieu hydrothermal est un milieu d'étude intéressant pour l'étude de transformations chimiques du fait que des variations de conditions opératoires entraînent des variations de sélectivité des conversions. Ainsi la littérature présente de très nombreuses études de conversion de lignocelluloses dans des conditions variées, donc dans des milieux de propriétés variées. Cependant, maîtriser les propriétés physicochimiques du milieu nécessite la mise en œuvre d'unités pilotes adaptées aux expérimentations à hautes température et pression.

Il est clairement apparu dans cette étude bibliographique que les effluents produits au cours de la conversion hydrothermale des lignocelluloses forment des mélanges complexes et qu'ils présentent une grande hétérogénéité en termes de fonctionnalités chimiques et de masses moléculaires. La caractérisation des produits de conversion est généralement abordée par des techniques analytiques GC et HPLC. Cependant, la caractérisation des produits de conversion par chromatographie est généralement limitée à une fraction partielle des composés. Ainsi, il nous semble qu'utiliser des approches analytiques multitechnique faisant appel aussi à des méthodes spectrométriques et spectroscopiques est nécessaire. L'étude bibliographique n'a pas permis de faire ressortir une approche analytique permettant de caractériser et quantifier l'ensemble des produits de conversion. Par conséquent, une approche analytique innovante adaptée à la caractérisation des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses doit être développée.

Les auteurs étudiant la réactivité des composés glucidiques et ligneux en conversion hydrothermale montrent que les schémas réactionnels sont complexes et font intervenir de nombreuses voies réactionnelles compétitives de fragmentation et de condensation de mécanismes ioniques et radicalaires. De fortes variations sur la nature chimique des produits ainsi que sur leurs rendements sont observées en fonction des composés lignocellulosiques, des conditions de température, de temps de séjour, de pression. Néanmoins, la comparaison et le recoupement des données publiées restent délicats du fait de l'hétérogénéité des mises en œuvre étudiées. Les voies réactionnelles à l'origine des produits de faibles masses moléculaires sont communément admises. Cependant, des réactions de condensation formant des composés de hautes masses moléculaires sont plus rarement étudiées et généralement controversées du fait du manque d'informations structurales sur les produits de conversion de

hautes masses moléculaires. Par conséquent, il peut être souligné d'importantes lacunes dans les données de la littérature sur les espèces de hautes masses moléculaires provenant de la conversion des composés glucidiques et ligneux ainsi que sur les voies réactionnelles de condensation. Finalement, bien que la liquéfaction directe de lignocelluloses dans l'eau sub- et supercritique soit un domaine de recherche à l'origine de très nombreuses publications, la caractérisation des produits, la définition des voies réactionnelles ainsi que l'influence du milieu réactionnel sur les cinétiques de conversion ne restent que partiellement définies.

Ainsi, les principaux verrous à lever pour atteindre l'objectif de la thèse sont (*i*) l'étude de la conversion des constituants de la biomasse lignocellulosique à l'aide de composés bien définis ; (*ii*) la caractérisation et la quantification de l'ensemble des produits de conversion dans leur diversité et (*iii*) la conceptualisation des réactivités des composés lignocellulosiques dans un schéma et un modèle. De manière à résoudre ces problématiques, une approche expérimentale méthodique a dû être mise en place. Elle est exposée dans le chapitre B suivant.

VI Références

1. Aida T. M., Sato Y., Watanabe M., Tajima K., Nonaka T., Hattori H., and Arai K., **2007a.** Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80 MPa. The Journal of Supercritical Fluids 40, 381-388.

2. Aida T. M., Shiraishi N., Kubo M., Watanabe M., and Smith J., **2010.** Reaction kinetics of D-xylose in sub- and supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids In Press, Accepted Manuscript,

3. Aida T. M., Tajima K., Watanabe M., Saito Y., Kuroda K., Nonaka T., Hattori H., Smith J., and Arai K., **2007b.** Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa. The Journal of Supercritical Fluids 42, 110-119.

4. Akiya N. and Savage P. E., **2002.** Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. Chemical Reviews 102, 2725-2750.

5. Alder E., **1977.** Lignin chemistry - past, present and future. Wood Science and Technology 11, 169-218.

6. Ando H., Sakaki T., Kokusho T., Shibata M., Uemura Y., and Hatate Y., **2000.** Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 39, 3688-3693.

7. Antal M. J., Allen S. G., Schulman D., Xu X., and Divilio R. J., **2000.** Biomass Gasification in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 39, 4040-4053.

8. Atalla R. H., Brady J. W., Matthews J. F., Ding S.-Y., and Himmel M. E., Structures of plant cell wall cellulose, **2008.** in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, UK

9. Bagnell L., Cablewski T., Strauss C. R., and Trainor R. W., **1996.** Reactions of Allyl Phenyl Ether in High-Temperature Water with Conventional and Microwave Heating. The Journal of Organic Chemistry 61, 7355-7359.

10. Beslin P., Cansell F., and Rey S., **1998.** Thermodynamic aspects of supercritical fluids processing: applications to polymers ans wastes treatment. Oil&Gas Science and Technology-Revue de l'IFP 53, 71-98.

11. Bhaskar T., Sera A., Muto A., and Sakata Y., **2008.** Hydrothermal upgrading of wood biomass: Influence of the addition of K2CO3 and cellulose/lignin ratio. Fuel 87, 2236-2242.

12. Bicker M., Endres S., Ott L., and Vogel H., **2005.** Catalytical conversion of carbohydrates in subcritical water: A new chemical process for lactic acid production. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239, 151-157.

13. Björkman A., **1956.** Studies on finely divided wood. Part 1. Svensk Papperstidning 59, 477-485.

14. Bjorkman A., **1957.** Lignin and Lignin-Carbohydrate Complexes. Industrial & Engineering Chemistry 49, 1395-1398.

15. Bobleter O., **1994.** Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. Progress in Polymer Science 19, 797-841.

16. Bocanegra P. E., Reverte C., Aymonier C., Loppinet-Serani A., Barsan M. M., Butler I. S., Kozinski J. A., and Gokalp I., **2010.** Gasification study of winery waste using a hydrothermal diamond anvil cell. Journal of Supercritical Fluids 53, 72-81.

17. Bridgwater A. V., Meier D., and Radlein D., **1999.** An overview of fast pyrolysis of biomass. Organic Geochemistry 30, 1479-1493.

18. Bröll D., Kaul C., Krämer A., Krammer P., Richter T., Jung M., Vogel H., and Zehner P., **1999.** Chemistry in supercritical water. Angewandte Chemie International Edition 38, 2998-3014.

19. Brown J. S., Glaser R., Liotta C. L., and Eckert C. A., **2000.** Acylation of activated aromatics without added acid catalyst. Chemical Communications 1295-1296.

20. Calzavara Y., Joussot-Dubien C., Boissonnet G., and Sarrade S., **2005.** Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. Energy Conversion and Management 46, 615-631.

21. Capanema E. A., Balakshin M. Y., and Kadla J. F., **2005.** Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 53, 9639-9649.

22. Catallo W. J., Shupe T. F., Comeaux J. L., and Junk T., **2010.** Transformation of glucose to volatile and semi-volatile products in hydrothermal (HT) systems. Biomass and Bioenergy 34, 1-13.

23. Chandler K., Deng F., Dillow A. K., Liotta C. L., and Eckert C. A., **1997.** Alkylation Reactions in Near-Critical Water in the Absence of Acid Catalysts. Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 5175-5179.

24. Chandler K., Liotta C. L., and Eckert C. A., **1998.** Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water. AIChE 44, 2080-2087.

25. Chuntanapum A., Yong T. L. K., Miyake S., and Matsumura Y., **2008.** Behavior of 5-HMF in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 47, 2956-2962.

26. Clifford T., **1999.** Fundamentals of supercritical fluids, Oxford Science Publications

27. Davin L. B., Patten A. M., Jourdes M., and Lewis N. G., Lignins: A twenty-first century challenge, **2008.** in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, UK

28. Deguchi S., Tsujii K., and Horikoshi K., **2006.** Cooking cellulose in hot and compressed water. Chemical Communications 3293-3295.

29. Ehara K., Saka S., and Laarhoven L. J., **2002.** Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. Journal of Wood Science 48, 320-325.

30. Ehara K. and Saka S., **2002.** A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water. Cellulose 9, 301-311.

31. Ehara K. and Saka S., **2005.** Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments. Journal of Wood Science 51, 148-153.

32. Evtuguin D. V., Neto C. P., Silva A. M. S., Domingues P. M., Amado F. M. L., Robert D., and Faix O., **2001.** Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation Eucalyptus globulus Wood. Journal of Agricultural and Food Chemistry 49, 4252-4261.

33. Faix O., Meier D., and Beinhoff O., **1989.** Analysis of lignocelluloses and lignins from Arundo donax L. and Miscanthus sinensis Anderss., and hydroliquefaction of Miscanthus. Biomass 18, 109-126.

34. Fang Z., Minowa T., Fang C., Smith J., Inomata H., and Kozinski J. A., **2008a.** Catalytic hydrothermal gasification of cellulose and glucose. International Journal of Hydrogen Energy 33, 981-990.

35. Fang Z., Sato T., Smith J., Inomata H., Arai K., and Kozinski J. A., **2008b.** Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. Bioresource Technology 99, 3424-3430.

36. Fernandez D. P., Goodwin A. R. H., Lemmon E. W., Sengers J. M. H. L., and Williams R. C., **1997.** A Formulation for the Static Permittivity of Water and Steam at Temperatures from 238 K to 873 K at Pressures up to 1200 MPa, Including Derivatives and Debye--Hückel Coefficients. Journal of Physical and Chemical Reference Data 26, 1125-1166.

37. Fernandez D. P., Mulev Y., Goodwin A. R. H., and Sengers J. M. H. L., **1995.** A Database for the Static Dielectric Constant of Water and Steam. Journal of Physical and Chemical Reference Data 24, 33-70.

38. Freudenberg K., **1949.** Personal- und Hochschulnachrichter. Angewandte Chemie 61, 228-228.

39. Funazukuri T., Serikawa R. M., and Yamaura K., **1997.** Rate of dibenzyl ether decomposition in supercritical water. Fuel 76, 865-870.

40. Garcia R., **2005.** Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitements physicochimiques.

41. Gonzalez G. and montané D., **2005.** Kinetics of dibenzylether hydrothermolysis in supercritical water. AIChE 51, 971-981.

42. Gonzalez G., Salvado J., and Montane D., **2004.** Reactions of vanillic acid in sub- and supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids 31, 57-66.

43. Goodwin A. K. and Rorrer G. L., **2010.** Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor. Chemical Engineering Journal 163, 10-21.

44. Harris P. J. and Stone B. A., Chemistry and molecular organization of plant cell walls, **2008.** in Biomass Recalcitrance, Himmel M. E., Blackwell Publishing, Oxford, UK

45. Harwood J. L., Plant Lipid Metabolism, **1997.** in Plant Biochemistry, Dey P. M. and Harborne J. B., Academic Press, London

46. Himmel M. E., **2008.** Biomass Recalcitrance - Deconstructing the plant cell wall for bioenergy, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, UK

47. Hoffmann M. M. and Conradi M. S., **1998.** Hydrogen exchange reactions in supercritical media monitored by in situ NMR. Journal of Supercritical Fluids, The 14, 31-40.

48. Huber G. W., Iborra S., and Corma A., **2006.** Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. Chemical Reviews 106, 4044-4098.

49. Ikushima Y., Hatakeda K., Sato O., Yokoyama T., and Arai M., **2000.** Acceleration of Synthetic Organic Reactions Using Supercritical Water: Noncatalytic Beckmann and Pinacol Rearrangements. Journal of the American Chemical Society 122, 1908-1918.

50. Izumi A. and Kuroda K., **1997.** Pyrolysis-Mass spectrometry analysis of dehydrogenation lignin polymers with various syringyl/guaiacyl ratios. Rapid Communication in Mass Spectrometry 11, 1709-1715.

51. Jacobsen S. E. and Wyman C. E., **2002.** Xylose Monomer and Oligomer Yields for Uncatalyzed Hydrolysis of Sugarcane Bagasse Hemicellulose at Varying Solids Concentration. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 1454-1461.

52. Janshekar H. and Fiechter A., Lignin: Biosynthesis, Application, and Biodegradation, **1983.** in Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology, Springer Verlag, Berlin

53. Jurasek L., **1995.** Toward A 3-Dimensional Model of Lignin Structure. Journal of Pulp and Paper Science 21, J274-J279.

54. Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R., and Arai K., **1997a.** Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 2025-2030.

55. Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., **1999.** Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, 2888-2895.

56. Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., **1997b.** Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 1552-1558.

57. Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., Arai K., and Ohzeki H., **1997c.** Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 5063-5067.

58. Kabyemela B. M., Takigawa M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., **1998.** Mechanism and Kinetics of Cellobiose Decomposition in Sub- and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 37, 357-361.

59. Kamio E., Takahashi S., Noda H., Fukuhara C., and Okamura T., **2006.** Liquefaction of Cellulose in Hot Compressed Water under Variable Temperatures. Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 4944-4953.

60. Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., and Sakata Y., **2004.** Effect of Rb and Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass. Fuel 83, 2293-2299.

61. Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., and Sakata Y., **2006.** Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K2CO3 concentration and biomass/water ratio on products distribution. Bioresource Technology 97, 90-98.

62. Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., and Sakata Y., **2005a.** Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84, 875-884.

63. Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y., Oshiki T., and Kishimoto T., **2005b.** Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. Chemical Engineering Journal 108, 127-137.

64. Katritzky A. R., Allin S. M., and Siskin M., **1996.** Aquathermolysis: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. Accounts of Chemical Research 29, 399-406.

65. Katritzky A. R., Balasubramanian M., and Siskin M., **1990a.** Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 2. Monosubstituted benzenes: benzyl alcohol, benzaldehyde and benzoic acid. Energy & Fuels 4, 499-505.

66. Katritzky A. R., Barcock R. A., Balasubramanian M., Greenhill J. V., Siskin M., and Olmstead W. N., **1994.** Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 20. Reactions of Some Benzenoid Hydrocarbons and Oxygen-Containing Derivatives in Supercritical Water at 460 .degree.C. Energy & Fuels 8, 487-497.

67. Katritzky A. R., Murugan R., Balasubramanian M., and Siskin M., **1990b.** Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 10. Aquathermolysis of acyclic and cyclic phenol ethers in the presence of sodium bisulfite or phosphoric acid. Energy & Fuels 4, 543-546.

68. Katritzky A. R., Murugan R., and Siskin M., **1990c.** Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 8. Aquathermolysis of para-substituted phenols in the presence and absence of sodium bisulfite. Energy & Fuels 4, 531-538.

69. Kilpelaeinen I., Sipilae J., Brunow G., Lundquist K., and Ede R. M., **1994.** Application of Two-Dimensional NMR Spectroscopy to Wood Lignin Structure Determination and Identification of Some Minor Structural Units of Hard- and Softwood Lignins. Journal of Agricultural and Food Chemistry 42, 2790-2794.

70. Kim I. C., Park S. D., and Kim S., **2004.** Effects of sulfates on the decomposition of cellobiose in supercritical water. Chemical Engineering and Processing 43, 997-1005.

71. Kleinert M. and Barth T., **2008.** Towards a Lignincellulosic Biorefinery: Direct One-Step Conversion of Lignin to Hydrogen-Enriched Biofuel. Energy & Fuels 22, 1371-1379.

72. Knezevic D., van Swaaij W. P. M., and Kersten S. R. A., **2009a.** Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 48, 4731-4743.

73. Knezevic D., Schmiedl D., Meier D., Kersten S., and van Swaaij W., **2007.** High-Throughput Screening Technique for Conversion in Hot Compressed Water:ΓÇë Quantification and Characterization of Liquid and Solid Products. Industrial & Engineering Chemistry Research 46, 1810-1817.

74. Knezevic D., van Swaaij W., and Kersten S., **2009b.** Hydrothermal Conversion Of Biomass. II. Conversion Of Wood, Pyrolysis Oil, And Glucose In Hot Compressed Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 104-112.

75. Kruse A. and Dinjus E., **2007a.** Hot compressed water as reaction medium and reactant: 2. Degradation reactions. The Journal of Supercritical Fluids 41, 361-379.

76. Kruse A. and Dinjus E., **2007b.** Hot compressed water as reaction medium and reactant: Properties and synthesis reactions. The Journal of Supercritical Fluids 39, 362-380.

77. Kruse A. and Gawlik A., **2003.** Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 267-279.

78. Kruse A., Krupka A., Schwarzkopf V., Gamard C., and Henningsen T., **2005.** Influence of Proteins on the Hydrothermal Gasification and Liquefaction of Biomass. 1. Comparison of Different Feedstocks. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 3013-3020.

79. Kuhlmann B., Arnett E. M., and Siskin M., **1994.** H-D Exchange in Pinacolone by Deuterium Oxide at High Temperature and Pressure. The Journal of Organic Chemistry 59, 5377-5380.

80. Lavarack B. P., Griffin G. J., and Rodman D., **2002.** The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicellulose to produce xylose, arabinose, glucose and other products. Biomass and Bioenergy 23, 367-380.

81. Lawson J. R. and Klein M. T., **1985.** Influence of water on guaiacol pyrolysis. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals 24, 203-208.

82. Lebo S. E. J., Gargulak J. D., and McNally T. J., Lignin, **2001.** in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, on line : www.mrw.interscience.wiley.com/kirk/

83. Lee I. G., Kim M. S., and Ihm S. K., **2002.** Gasification of Glucose in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 1182-1188.

84. Li Y., Lu X., Yuan L., and Liu X., **2009.** Fructose decomposition kinetics in organic acids-enriched high temperature liquid water. Biomass and Bioenergy 33, 1182-1187.

85. Lin S. Y. and Dence C. W., **1992.** Methods in Lignin Chemistry, Springer Verlag, Berlin

86. Linstrom P. J. and Mallard W. G., **2005.** NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, on line : http://webbook.nist.gov/chemistry/

87. Lira C. T. and McCrackin P. J., **1993.** Conversion of lactic acid to acrylic acid in near-critical water. Industrial & Engineering Chemistry Research 32, 2608-2613.

88. Loppinet-Serani A., Aymonier C., and Cansell F., **2010.** Supercritical water for environmental technologies. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 85, 583-589.

89. Lu F. and Ralph J., **1997b.** DFRC Method for Lignin Analysis. 1. New Method for β-Aryl Ether Cleavage: Lignin Model Studies. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45, 4655-4660.

90. Lu F. and Ralph J., **1997a.** Derivatization Followed by Reductive Cleavage (DFRC Method), a New Method for Lignin Analysis: Protocol for Analysis of DFRC Monomers. Journal of Agricultural and Food Chemistry 45, 2590-2592.

91. Lu X., Yamauchi K., Phaiboonsilpa N., and Saka S., **2009.** Two-step hydrolysis of Japanese beech as treated by semi-flow hot-compressed water. Journal of Wood Science 55, 367-375.

92. Luijkx G. C. A., van Rantwijk F., and van Bekkum H., **1993.** Hydrothermal formation of 1,2,4-benzenetriol from 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and -fructose. Carbohydrate Research 242, 131-139.

93. Marshall W. L. and Franck E. U., **1981.** Ion product of water substance, 0--1000 °C, 1--10,000 bars New International Formulation and its background. Journal of Physical and Chemical Reference Data 10, 295-304.

94. Matsumura Y., Yanachi S., and Yoshida T., **2006.** Glucose Decomposition Kinetics in Water at 25 MPa in the Temperature Range of 448-673 K. Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 1875-1879.

95. Matsumura Y., Minowa T., Potic B., Kersten S. R. A., Prins W., van Swaaij W. P. M., van de Beld B., Elliott D. C., Neuenschwander G. G., Kruse A., and Jerry A., Jr., **2005.** Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects. Biomass and Bioenergy 29, 269-292.

96. Matsunaga M., Matsui H., Otsuka Y., and Yamamoto S., **2008.** Chemical conversion of wood by treatment in a semi-batch reactor with subcritical water. The Journal of Supercritical Fluids 44, 364-369.

97. Matsushita Y., Kakehi A., Miyawaki S., and Yasuda S., **2004.** Formation and chemical structures of acid-soluble lignin II: reaction of aromatic nuclei model compounds with xylan in presence of a counterpart for condensation, and behavior of lignin model compounds with guaiacyl and syringyl nuclei in 72% sulfuric acid. Journal of Wood Science 50, 136-141.

98. Meier D. and Faix O., Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, **1992.** in Methods in Lignin Chemistry, Lin S. Y. and Dence C. W., Springer Verlag, Berlin

99. Milne T. A., Chum H. L., Agblevor F., and Johnson D. K., **1992.** Standardized analytical methods. Biomass and Bioenergy 2, 341-366.

100. Minowa T., Fang K., Ogi T., and Varhegyi G., **1998.** Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions. Journal of Chemical Engineering of Japan 31, 131-134.

101. Mochidzuki K., Sakoda A., and Suzuki M., **2003.** Liquid-phase thermogravimetric measurement of reaction kinetics of the conversion of biomass wastes in pressurized hot water: a kinetic study. Advances in Environmental Research 7, 421-428.

102. Mok W. S. L. and Antal M. J., **1992.** Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. Industrial & Engineering Chemistry Research 31, 1157-1161.

103. Navarro M. V., Murillo R., Mastral A. M., Puy N., and Bartroli J., **2009.** Application of the distributed activation energy model to biomass and biomass constituents devolatilization. AIChE 55, 2700-2715.

104. Nimz H. H., **1974.** Beech lignin - proposal of a constitutional scheme. Angewandte Chemie.International Edition 13, 313-321.

105. Nolen S. A., Liotta C. L., Eckert C. A., and Glaser R., **2003.** The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventionally acid and base catalyzed condensations for organic synthesis. Green Chemistry 5, 663-669.

106. Oasmaa A. and Johansson A., **1993.** Catalytic hydrotreating of lignin with water-soluble molybdenum catalyst. Energy & Fuels 7, 426-429.

107. Okuda K., Ohara S., Umetsu M., Takami S., and Adschiri T., **2008.** Disassembly of lignin and chemical recovery in supercritical water and p-cresol mixture: Studies on lignin model compounds. Bioresource Technology 99, 1846-1852.

108. Okuda K., Umetsu M., Takami S., and Adschiri T., **2004.** Disassembly of lignin and chemical recovery--rapid depolymerization of lignin without char formation in water-phenol mixtures. Fuel Processing Technology 85, 803-813.

109. Penninger J. M. L., Kersten R. J. A., and Baur H. C. L., **1999.** Reactions of diphenylether in supercritical water -- mechanism and kinetics. The Journal of Supercritical Fluids 16, 119-132.

110. Phyllis, **2003.** Database for biomass and waste, Energy Reserach Center of the Natherlands, on line: www.ecn.nl/phyllis

111. Qi J. and Xiuyang L., **2008.** Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water. Chinese Journal of Chemical Engineering 16, 890-894.

112. Qi J. and Xiuyang L., **2007.** Kinetics of non-catalyzed decomposition of D-xylose in high temperature liquid water. Chinese Journal of Chemical Engineering 15, 666-669.

113. Ralph J., Lignin structure: recent developments, **1999.** in Proceedings of the 6th Brazilian Symposium Chemistry of Lignins and Other Wood Components, October, Guaratingueta, Brazil,

114. Ralph J., Helm R., Quideau S., and Hattfield R. D., **1992a.** Lignin-feruloyl ester cross-links in grasses. Part 1. Incorporation of feruloyl esters into coniferyl alcohol dehydrogenation polymers. J.Chem.Soc.Perkin Trans.I 2961-2969.

115. Ralph J., Helm R. F., and Quideau S., **1992b.** Lignin-feruloyl ester cross-links in grasses. Part 2. Model compound syntheses. J.Chem.Soc.Perkin Trans.I 2971-2980.

116. Reale S., Di Tullio A., Spreti N., and De Angelis F., **2004.** Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. Mass Spectrometry Reviews 23, 87-126.

117. Resende F. L. P. and Savage P. E., **2010.** Effect of Metals on Supercritical Water Gasification of Cellulose and Lignin. Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 2694-2700.

118. Resende F. L. P., Neff M. E., and Savage P. E., **2007.** Noncatalytic Gasification of Cellulose in Supercritical Water. Energy & Fuels 21, 3637-3643.

119. Ribet J., **2003.** Fonctionalisation des excipients : application à la compressibilité des celluloses et des saccharoses.

120. Roberts V., Fendt S., Lemonidou A. A., Li X., and Lercher J. A., **2010.** Influence of alkali carbonates on benzyl phenyl ether cleavage pathways in superheated water. Applied Catalysis B: Environmental In Press, Corrected Proof,

121. Rogalinski T., Liu K., Albrecht T., and Brunner G., **2008.** Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water. The Journal of Supercritical Fluids In Press, Corrected Proof,

122. Saake B. and Lehnen R., Lignin, **2007.** in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, John Wiley & Sons, on line : www.interscience.wiley.com/**ullmanns**

123. Saisu M., Sato T., Watanabe M., Adschiri T., and Arai K., **2003.** Conversion of Lignin with Supercritical Water-Phenol Mixtures. Energy & Fuels 17, 922-928.

124. Saka S. and Konishi R., Chemical conversion of biomass resources to useful chemicals and fuels by supercritical water treatment, **2001.** in Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Bridgwater V., Blackwell Science Ltd, London

125. Sasaki M., Adschiri T., and Arai K., **2004.** Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water. AIChE 50, 192-202.

126. Sasaki M., Adschiri T., and Arai K., **2003a.** Production of Cellulose II from Native Cellulose by Near- and Supercritical Water Solubilization. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51, 5376-5381.

127. Sasaki M., Fang Z., Fukushima Y., Adschiri T., and Arai K., **2000.** Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 39, 2883-2890.

128. Sasaki M., Furukawa M., Minami K., Adschiri T., and Arai K., **2002.** Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol Condensation in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 6642-6649.

129. Sasaki M., Adschiri T., and Arai K., **2003b.** Fractionation of sugarcane bagasse by hydrothermal treatment. Bioresource Technology 86, 301-304.

130. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., and Arai K., **2002a.** Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 3064-3070.

131. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., and Arai K., **2001.** Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water. Chemical Communications 1566-1567.

132. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Richard L. S., and Arai K., **2002b.** Regioselectivity of phenol alkylation in supercritical water. Green Chemistry 4, 449-451.

133. Savage P. E., **2009.** A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. Journal of Supercritical Fluids 47, 407-414.

134. Savage P. E., Gopalan S., Mizan T. I., Martino C. J., and Brock E. E., **1995.** Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals. AIChE Journal 41, 1723-1778.

135. Schacht C., Zetzl C., and Brunner G., **2008.** From Plant Materials to Ethanol by Means of Supercritical Fluid Technology. The Journal of Supercritical Fluids In Press, Accepted Manuscript,

136. Seri K. i., Sakaki T., Shibata M., Inoue Y., and Ishida H., **2002.** Lanthanum(III)-catalyzed degradation of cellulose at 250 [degree sign]C. Bioresource Technology 81, 257-260.

137. Shoji D., Sugimoto K., Uchida H., Itatani K., Fujie M., and Koda S., **2005.** Visualized Kinetic Aspects of Decomposition of a Wood Block in Sub- and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 44, 2975-2981.

138. Sinag A., Kruse A., and Rathert J., **2004.** Influence of the Heating Rate and the Type of Catalyst on the Formation of Key Intermediates and on the Generation of Gases During Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in a Batch Reactor. Industrial & Engineering Chemistry Research 43, 502-508.

139. Sinag A., Kruse A., and Schwarzkopf V., **2003.** Key Compounds of the Hydropyrolysis of Glucose in Supercritical Water in the Presence of K2CO3. Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 3516-3521.

140. Siskin M., Brons G., Vaughn S. N., Katritzky A. R., and Balasubramanian M., **1990.** Aqueous organic chemistry. 3. Aquathermolysis: reactivity of ethers and esters. Energy & Fuels 4, 488-492.

141. Song C., Hu H., Zhu S., Wang G., and Chen G., **2004.** Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water. Energy & Fuels 18, 90-96.

142. Srokol Z., Bouche A. G., van Estrik A., Strik R. C. J., Maschmeyer T., and Peters J. A., **2004.** Hydrothermal upgrading of biomass to biofuel; studies on some monosaccharide model compounds. Carbohydrate Research 339, 1717-1726.

143. Sugiyama J., Vuong R., and Chanzy H., **1991.** Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall. Macromolecules 24, 4168-4175.

144. Takada D., Ehara K., and Saka S., **2004.** Gas chromatographic and mass spectrometric (GC-MS) analysis of lignin-derived products from *Cryptomeria japonica* treated in supercrtical water. Journal of Wood Science 50, 253-259.

145. Taylor J. D., Steinfeld J. I., and Tester J. W., **2000.** Experimental Measurement of the Rate of Methyl tert-Butyl Ether Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 40, 67-74.

146. Townsend S. H., Abraham M. A., Huppert G. L., Klein M. T., and Paspek S. C., **1988.** Solvent effects during reactions in supercritical water. Industrial & Engineering Chemistry Research 27, 143-149.

147. Usuki C., Kimura Y., and Adachi S., **2008.** Degradation of pentoses and hexouronic acids in subcritical water. Chemical Engineering & Technology 31, 133-137.

148. VanderHart D. L. and Atalla R. H., **1984.** Studies of microstructure in native celluloses using solid-state carbon-13 NMR. Macromolecules 17, 1465-1472.

149. Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., and Vassileva C. G., **2010.** An overview of the chemical composition of biomass. Fuel 89, 913-933.

150. Wahyudiono, Sasaki M., and Goto M., **2009.** Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor. Fuel 88, 1656-1664.

151. Wahyudiono, Sasaki M., and Goto M., **2008.** Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 47, 1609-1619.

152. Waldner M. H., Krumeich F., and Vogel F., **2007.** Synthetic natural gas by hydrothermal gasification of biomass: Selection procedure towards a stable catalyst and its sodium sulfate tolerance. The Journal of Supercritical Fluids 43, 91-105.

153. Wang P., Shi X., Kataoka K., Maeda Y., and Kobiro K., **2010.** Non-catalytic Oppenauer oxidation of alcohols in supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids 52, 222-227.

154. Watanabe M., Sato T., Inomata H., Smith R. L., Arai K., Kruse A., and Dinjus E., **2004.** Chemical Reactions of C1 Compounds in Near-Critical and Supercritical Water. Chemical Reviews 104, 5803-5822.

155. Watanabe M., Aizawa Y., Iida T., Levy C., Aida T. M., and Inomata H., **2005.** Glucose reactions within the heating period and the effect of heating rate on the reactions in hot compressed water. Carbohydrate Research 340, 1931-1939.

156. Watanabe M., Bayer F., and Kruse A., **2006.** Oil formation from glucose with formic acid and cobalt catalyst in hot-compressed water. Carbohydrate Research 341, 2891-2900.

157. Weingärtner H. and Franck E. U., **2005.** Supercritical water as a solvent. Angewandte Chemie International Edition 44, 2672-2692.

158. Xu C. and Etcheverry T., **2008.** Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. Fuel 87, 335-345.

159. Xu C. and Lad N., **2008.** Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub/Near-critical Water. Energy & Fuels 22, 635-642.

160. Xu X., Antal M. J., and Anderson D. G. M., **1997.** Mechanism and Temperature-Dependent Kinetics of the Dehydration of tert-Butyl Alcohol in Hot Compressed Liquid Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 36, 23-41.

161. Xu X., Matsumura Y., Stenberg J., and Antal M. J., **1996.** Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 35, 2522-2530.

162. Yanik J., Ebale S., Kruse A., Saglam M., and Y³ksel M., **2007.** Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. Fuel 86, 2410-2415.

163. Yoshida K., Kusaki J., Ehara K., and Saka S., **2005.** Characterization of low molecular weight organic acids from beech wood treated in supercritical water. Applied Biochemistry and Biotechnology 123, 795-806.

164. Yu D., Aihara M., and Antal M. J., **1993.** Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water. Energy & Fuels 7, 574-577.

165. Yu J. and Savage P. E., **1998.** Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research 37, 2-10.

166. Yu Y., Lou X., and Wu H., **2008.** Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods. Energy & Fuels 22, 46-60.

167. Yu Y. and Wu H., **2010.** Understanding the Primary Liquid Products of Cellulose Hydrolysis in Hot-Compressed Water at Various Reaction Temperatures. Energy & Fuels 24, 1963-1971.

168. Zakzeski J., Bruijnincx P. C. A., Jongerius A. L., and Weckhuysen B. M., **2010.** The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. Chemical Reviews 110, 3552-3599.

169. Zhang L. and LeBoeuf E. J., **2009.** A molecular dynamics study of natural organic matter: 1. Lignin, kerogen and soot. Organic Geochemistry 40, 1132-1142.

170. Zhao Y., Lu W. J., and Wang H. T., **2009.** Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology. Chemical Engineering Journal 150, 411-417.

B. MÉTHODOLOGIE

I INTRODUCTION 84

II CONVERSION DE COMPOSÉS MODÈLES EN UNITÉ PILOTE 84

II.1 COMPLEXITÉ CROISSANTE DES CHARGES LIGNOCELLULOSIQUES CONVERTIES 84
II.2 LIQUÉFACTIONS DANS DIFFÉRENTES CONDITIONS DE SÉVÉRITÉ DE CONVERSION HYDROTHERMALE .. 85

III DÉVELOPPEMENT D'UNE APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUE 86

IV MODÈLE DE CONNAISSANCE 86

V CONCLUSION SUR LA MÉTHODOLOGIE 86

I Introduction

L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les trois principaux verrous à lever pour accéder à la compréhension du schéma réactionnel de conversion des macromolécules lignocelluloses : l'étude de la réactivité d'un matériau complexe ; la caractérisation d'un mélange complexe de produits ; l'identification et la conceptualisation des principales voies réactionnelles. Les problématiques de ce sujet de thèse étant nombreuses, la stratégie expérimentale mise en place fait donc appel à différentes notions de chimie, de génie chimique et de génie analytique. Ainsi, Le choix a été fait d'incorporer dans ce manuscrit de thèse ce chapitre de manière à expliciter la démarche expérimentale suivie pour lever ces différents verrous dans la même étude.

La méthodologie mise en œuvre dans ces travaux de thèse s'organise en trois volets :

- la réalisation d'essais de conversion de composés représentatifs de la biomasse en unité pilote ;

- la caractérisation des produits par plusieurs techniques analytiques complémentaires ;

- la modélisation des réactivités des différentes macromolécules de lignocelluloses.

Chacun de ces volets est présenté plus spécifiquement dans la suite de ce chapitre.

II Conversion de composés modèles en unité pilote

II.1 Complexité croissante des charges lignocellulosiques converties

La biomasse lignocellulosique sous sa forme naturelle est un matériau composite de macromolécules chimiquement très différentes. La stratégie suivie dans cette étude (Figure B-37) a consisté à travailler avec des systèmes de complexité chimique moindre que le matériau naturel en utilisant des composés modèles représentatifs des constituants de la biomasse lignocellulosique. Pour comparer la réactivité des différentes fractions constitutives de la biomasse, il a été choisi d'étudier dans un premier temps les conversions de composés représentatifs des macromolécules glucidiques et lignineuses seuls puis en mélange. Pour s'affranchir de la nature macromoléculaire du matériau, il a été choisi d'étudier tout d'abord les conversions de composés monomériques et dimèriques représentatifs de motifs structuraux des macromolécules puis finalement d'étudier les conversions de composés polymériques. Ainsi, les informations recueillies à partir de l'étude de composés simples ont permis le développement d'approches expérimentales et analytiques qui ont été par la suite utilisés pour décrire les systèmes plus complexes. La grande variété des structures chimiques présentes dans la biomasse a nécessité de sélectionner judicieusement les composés étudiés dont la liste est détaillée dans le chapitre C.

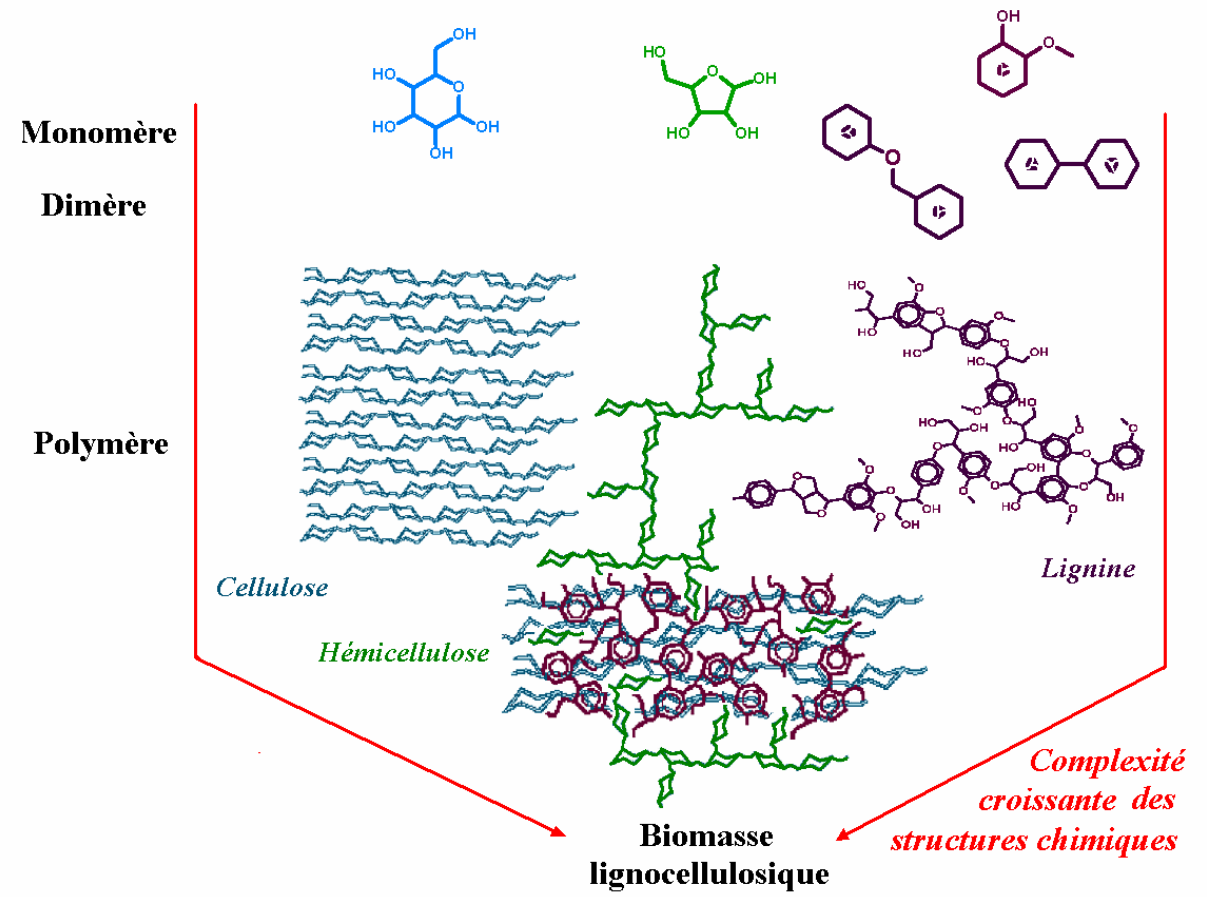


Figure B-37 : Complexité chimique croissante des composés modèles étudiés représentatifs de la biomasse lignocellulosique

II.2 Liquéfactions dans différentes conditions de sévérité de conversion hydrothermale

Le milieu hydrothermal a été choisi pour ses propriétés particulières permettant de coupler un effet thermique avec des effets de diffusion importants, de solvatation de composés organiques et de catalyse acido-basique. L'apport recherché par cette mise en œuvre est de favoriser la liquéfaction des macromolécules lignocelluloses par l'action du milieu réactionnel et par conséquent de favoriser la solubilisation des produits et la limitation des réactions secondaires pour permettre leur caractérisation. Ainsi, cette mise en œuvre a pour but de favoriser l'étude des voies réactionnelles de transformation des macromolécules de lignocelluloses tout en limitant les phénomènes de recondensation aux interfaces.

De manière à identifier les relations existantes entre les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel et les caractéristiques physico-chimiques des produits de conversion, la stratégie expérimentale adoptée est basée sur une bonne maîtrise des conditions de réaction et l'étude de différentes sévérités de réaction. Les conditions opératoires qui impactent fortement les rendements et les sélectivités de conversion sont la température, la vitesse de chauffe, le temps de séjour et la pression du milieu ainsi que la concentration en charge lignocellulosique. Seuls les paramètres les plus impactants sur les propriétés du milieu réactionnel qui sont la température et le temps de séjour ont servi aux investigations. Le domaine opératoire exploré au cours de travail de thèse est décrit dans le chapitre C. Établir un lien entre les sévérités de réaction et la nature des produits de liquéfaction permettra de

définir a posteriori les paramètres de réaction favorables pour orienter la formation de produits de réaction ciblés.

III Développement d'une approche analytique multi-technique

La démarche mise en œuvre dans ces travaux de thèse propose de lier étroitement les étapes de conversion hydrothermale des lignocelluloses au développement d'une approche analytique pour la caractérisation des produits. Pour accéder à une caractérisation la plus complète possible, ce travail a dû s'orienter vers une démarche analytique faisant appel à des techniques complémentaires. L'état de l'art a mis en évidence que les approches analytiques employées par les différents auteurs de la littérature ne suffisent pas pour avoir une description complète et détaillée des produits de conversions. Ainsi, de nouvelles techniques analytiques doivent être développées. Les techniques analytiques devant être mises au point dans la thèse doivent être adaptées aux propriétés des différents produits et s'intégrer dans une approche analytique qualitative, quantitative et robuste. La difficulté réside dans la large diversité des composés à analyser, diversité en fonctions chimiques, en polarités et en masses moléculaires. Les informations qui sont recherchées sont les propriétés physico-chimiques globales des échantillons, la distribution des masses moléculaires et la répartition en familles chimiques de réactivité similaire. L'approche analytique et les techniques analytiques développées au cours de cette thèse sont présentées dans le chapitre C.

IV Modèle de connaissance

Le modèle de connaissance de conversion hydrothermal de la biomasse lignocellulosique a pour objectif de proposer un réseau réactionnel impliquant les principales voies réactionnelles des différentes structures chimiques de la biomasse lignocellulosique. De manière à distinguer l'importance relative des différentes voies réactionnelles en fonction des sévérités de réaction (température et temps de séjour), des paramètres cinétiques doivent être déterminés. La difficulté dans l'élaboration de ce modèle réside dans le fait qu'il doit être robuste pour la conversion des composés lignocellulosiques glucidiques et ligneux. L'enjeu de ce type de modèle est d'apporter des informations de réflexion sur la pertinence de convertir la biomasse lignocellulosique sans prétraitement dans l'optique d'une valorisation des bioproduits issus d'une liquéfaction thermochimique.

V Conclusion sur la méthodologie

Pour établir les relations existantes entre la structure et la réactivité des composés lignocellulosiques en conversion hydrothermale, la stratégie expérimentale suivie au cours de cette thèse s'est appuyée sur une approche expérimentale combinant la conversion contrôlée de charges de complexité chimique croissante avec le développement de méthodes analytiques dédiées à la caractérisation des produits. Cette méthodologie permet de relier d'une part les caractéristiques relatives aux distributions en masses moléculaires et en familles chimiques des produits avec celles des lignocelluloses de départ et d'autre part les conditions de conversion utilisées. De surcroît, les informations recueillies au cours de cette thèse sur la réactivité des lignocelluloses ont fait l'objet d'une étape de modélisation cinétique dont le but est de pouvoir exploiter par la suite les connaissances acquises sur d'autres charges. Cette

étude a nécessité plusieurs moyens expérimentaux. Ils vont être décrit dans le chapitre C suivant.

C. PARTIE EXPÉRIMENTALE

I INTRODUCTION **92**

II CHARGES LIGNOCELLULOSES ÉTUDIÉES **92**

III UNITÉ PILOTE DE CONVERSION HYDROTHERMALE **94**

IV DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE **95**

V CONDITIONS OPÉRATOIRES DE CONVERSION **98**

VI TECHNIQUES ANALYTIQUES **101**

VI.1 PRÉSENTATION DE LA MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUE 101
VI.2 CARACTÉRISATION DES PRODUITS GAZEUX 102
VI.3 CARACTÉRISATION DES PRODUITS EN SOLUTION 102
VI.3.a Mesure du carbone organique total (TOC) des solutions aqueuses *102*
VI.3.b Spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS) *103*
VI.3.c Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) *103*
VI.3.d Chromatographie en phase gaz (GC) *104*
VI.3.e Caractérisation des oses par chromatographie liquide à haute performance *106*
VI.4 CARACTÉRISATION DES PRODUITS SOLIDES 106
VI.4.a Analyses élémentaires *106*
VI.4.b Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide *106*
VI.5 PROCÉDURES D'ANALYSE ET DE CONSERVATION DES ÉCHANTILLONS AQUEUX 106

VII CONCLUSION **107**

I Introduction

Après avoir explicité dans le chapitre précédent la méthodologie suivie dans cette thèse, ce chapitre a pour objectif de présenter les outils expérimentaux ainsi que les paramètres opératoires utilisés au cours de ce travail de thèse. Cette étude a nécessité de nombreux développements expérimentaux d'une part pour exploiter le prototype d'une unité pilote originale de conversion hydrothermale et d'autre part pour mettre au point des techniques analytiques innovantes de caractérisation des produits de réaction.

Dans un premier temps, les charges lignocellulosiques étudiées vont être décrites avant de présenter l'unité pilote de conversion hydrothermale. Puis, il sera fait mention de la démarche expérimentale de conversion et d'échantillonnage ainsi que des conditions opératoires de réaction étudiées. Finalement, l'approche analytique ainsi que les différentes techniques analytiques développées au cours de cette thèse seront décrites.

II Charges lignocelluloses étudiées

Les charges lignocellulosiques qui ont été étudiées dans ce travail ont été sélectionnées pour représenter les fractions glucidique et ligneuse de la biomasse. L'étude a été réalisée, d'une part à l'aide de composés monomériques et dimériques afin de s'affranchir des phénomènes physico-chimiques accompagnant les conversions des composés polymériques, et d'autre part à l'aide de composés polymériques. Finalement, une charge biomasse lignocellulosique réelle a été convertie.

L'ensemble des charges mono- et dimériques étudiées ont été commandées chez Sigma-Alrich et sont présentées dans le Tableau C-9.

Tableau C-9 : Charges lignocellulosiques mono- et dimèriques étudiées

Nom	N° CAS	Structure	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Pureté
Glucose	50-99-7		$C_6H_{12}O_6$	180	>99,5%
Xylose	58-86-6		$C_5H_{10}O_5$	150	>99%
Crotonaldéhyde	4170-30-3		C_4H_8O	72	>99,5%
Vanilline	121-33-5		$C_8H_8O_3$	152	>99%
Monobenzone	103-16-2		$C_{13}H_{12}O_2$	200	>95%
2,2'-Biphenol	1806-29-7		$C_{12}H_{10}O_2$	186	>99%

Respectivement l'hexose et le pentose majoritaire de la biomasse lignocellulosique, **le glucose et le xylose** ont été sélectionnés comme composés glucidiques modèles de l'holocellulose. La différence structurale principale entre ces deux oses provient de leur nombre d'atomes de carbone, le glucose possédant six atomes de carbone alors que le xylose en a seulement cinq. La réactivité de la liaison osidique β-1,4 en milieu hydrothermal étant bien connue (Partie IV.I.a du chapitre A), l'étude de la conversion de dimères glucidiques n'a pas été retenue. En revanche, **le crotonaldéhyde** est un produit intermédiaire de conversion des glucides ; il a donc été sélectionné pour étudier la réactivité des intermédiaires réactionnels des glucides.

La nature macromoléculaire de la lignine ne fait pas apparaître de motifs monomériques répétitifs à proprement parlé. De nombreuses structures chimiques différentes étant présentes dans la lignine, un choix restreint de composés phénoliques représentatifs de cette macromolécule a donc été fait en se basant sur leur disponibilité dans le commerce et sur l'analogie des agencements atomiques avec les motifs structuraux majoritaires présents dans la lignine (Partie I.5.b. du Chapitre A). Les trois grandes caractéristiques structurales de la lignine sont l'existence *i*) de cycles phénoliques méthoxylés, *ii*) d'unités phénoliques liées par une liaison éther et *iii*) d'unités phénoliques liées par une liaison entre atomes de carbone (C-C de type 5-5). Ainsi, trois composés phénoliques commerciaux ont été sélectionnés : **la vanilline, la monobenzone et le 2,2'-biphénol**. La vanilline est un composé phénolique mono-méthoxylé en ortho et substitué en para par un groupement aldéhyde. Rappelons que la structure o-mono-méthoxylée serait la plus abondante dans les protolignines et que les groupements aldéhydes libres sont présents en quantités significatives dans les lignines techniques. La monobenzone possède une liaison benzyléther alors que le 2,2'-biphénol possède une liaison C-C entre les cycles phénoliques. Ils ont donc été respectivement sélectionnés pour étudier les réactivités des liaisons éthers et C-C de type 5-5 de la lignine.

Deux celluloses commerciales ont été étudiées, l'une a été commandée chez Whatman (référence CF1) et l'autre chez Avicel. La **lignine** étudiée est une lignine technique alcaline extraite de résidus agricoles fournie par Granit (Protobind 1000). L'analyse compositionnelle de la lignine montre qu'elle est pure à 93 %m/m, des glucides provenant de son étape d'extraction de la biomasse lignocellulosique sont présents en faibles quantités. La biomasse complète étudiée est un bois de sapin. Les caractéristiques physico-chimiques déterminées sur ces matériaux sont données dans l'Annexe n°VI.

Les charges modèles ont été étudiées dans un premier temps individuellement de manière à identifier les voies réactionnelles qui sont spécifiques ou communes aux différentes lignocelluloses, puis un mélange modèle a été utilisé de manière à essayer de simuler les interactions qu'il pourrait exister entre les produits de conversion des macromolécules au sein de la matrice lignocellulosique. Le mélange modèle utilisé se compose de glucose et de lignine au ratio 78/22 %m/m, ce qui correspond approximativement au ratio classiquement rencontré entre l'holocellulose et la lignine d'une biomasse lignocellulosique qui est de 75/25 %m/m. La composition de ce mélange a été conditionnée par le système d'injection de l'unité pilote qui ne permet pas l'introduction ni de cellulose, ni de biomasse aux concentrations étudiées. Le ratio de ce mélange a aussi été conditionné par le système d'injection de l'unité pilote dont le taux d'injection diffère pour le glucose qui est soluble dans l'eau et la lignine qui se trouvent en suspension (Tableau 1 de l'Annexe n°I).

Bien que les concentrations initiales en lignocelluloses en entrée du réacteur influencent les rendements de réaction (comme il a était vu dans le chapitre A), l'influence de ce paramètre sur les rendements n'a pas été étudiée au cours de ce travail de thèse. Elle a ainsi été conservée constante au cours des différentes conversions à la valeur de 2 %m/m. Cette

valeur a été fixée en cherchant à faire un compromis entre d'une part le fait d'introduire suffisamment de matière dans l'autoclave pour permettre la caractérisation des produits de conversion et d'autre part, travailler en milieu dilué pour limiter les réactions secondaires et pouvoir introduire des suspensions de composés phénoliques par le système d'injection de l'unité pilote.

III Unité pilote de conversion hydrothermale

L'unité pilote de conversion utilisée pendant ces travaux est une autoclave permettant de travailler en conditions dites « hydrothermales » avec de l'eau proche de son point critique et au-delà. Cette unité comporte des systèmes périphériques permettant son fonctionnement en mode semi-batch d'injection et de prélèvement (Figure C-38).

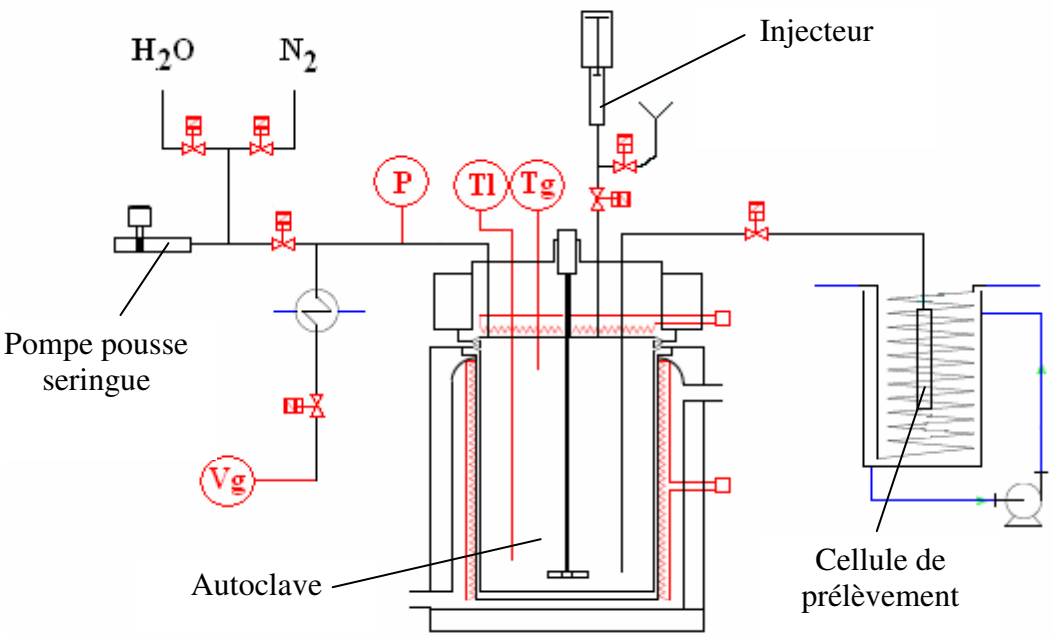


Figure C-38 : Schéma de l'unité de conversion hydrothermale

Le cœur de l'autoclave est constitué par une chemise en Inconel 718. Utilisable pour des conditions de température et de pression inférieures à 450°C et 30 MPa respectivement, le réacteur peut contenir 502 mL d'eau et possède des volumes morts de 55 mL qui correspondent aux tubulures des systèmes annexes. La quantité de gaz contenue dans le ciel gazeux (Vg) peut être quantifiée par un volume-mètre dans les conditions normales de pression et de température. Le gaz peut être collecté dans une baudruche après refroidissement dans un échangeur de chaleur par dépressurisation. Du gaz inerte (N_2) peut être introduit dans le ciel gazeux de l'autoclave.

Le réacteur comporte des contre-pales et un agitateur mécanique avec un mobile d'agitation à écoulement radial du type turbine de Rushton. Les vitesses d'agitation peuvent atteindre 2000 tr/min.

Deux thermocouples (Tl et Tg) sont présents dans l'autoclave pour mesurer respectivement la température en fond et au niveau de la bride en haut du réacteur et assurent le fonctionnement d'un régulateur PID de la température qui commande des résistances électriques chauffantes et un vortex d'air de refroidissement circulant dans la double enveloppe du réacteur. Le système de chauffe par résistance électrique, permet une vitesse de chauffe maximale du milieu réactionnel de 20°C.min^{-1} (pour une consigne de 300°C). Le système de refroidissement par le vortex d'air assure une chute initiale de température d'environ 30°C.min^{-1} sur les premiers 200°C du refroidissement.

Un manomètre (P) permet de mesurer la pression dans le réacteur. Il assure le fonctionnement d'un régulateur PID qui commande une pompe pousse-seringue d'un volume de 52,3 mL. La pompe fonctionne sur le principe d'une seringue dont le déplacement du piston est automatique et permet de réguler la pression dans l'autoclave. Au cours d'une conversion dans l'eau proche du point crique, la pression subit des variations causées par des perturbations de la température ou de la masse du milieu réactionnel. Ainsi, lors des oscillations thermiques de l'autoclave, le piston de la pompe a des mouvements de va-et-vient faisant varier le volume réactionnel de l'autoclave de quelques mL et permet de maintenir la pression dans l'autoclave constante. L'utilisation de l'autoclave en mode semi-batch cause des variations importantes de la masse du milieu réactionnel. Dans ce cas, la pompe pousse-seringue permet une injection d'eau ou une aspiration de milieu réactionnel afin de maintenir la pression constante à la valeur de consigne.

L'unité permet un fonctionnement semi-batch par injection d'une solution ou d'une suspension dans le réacteur sous pression et à haute température. L'injection est assurée par un piston qui introduit le contenu du système d'injection dans le réacteur contenant l'eau en conditions de pression et de température fixées. Le volume injecté dans l'autoclave à 25 MPa a été déterminé à 25,5 mL.

L'unité de conversion permet le prélèvement d'échantillon d'une vingtaine de millilitres de milieu réactionnel dans une cellule de prélèvement plongée dans un bac d'eau de refroidissement. La quantité de l'échantillon prélevé dépend du temps d'ouverture de la vanne automatique séparant la cellule de prélèvement de l'autoclave.

IV Démarche expérimentale

L'unité de conversion a été utilisée selon deux démarches expérimentales distinctes, c'est-à-dire en mode dit « batch » ou en mode dit « injection ».

- En mode batch, le réacteur est chargé en conditions ambiantes avec de l'eau déminéralisée et la charge lignocellulosique, puis le milieu réactionnel est chauffé à une température donnée. Comme le réacteur est un volume confiné, la pression dans le réacteur est autogénérée par le milieu réactionnel chauffé. Ainsi, la quantité de matière introduite dans l'autoclave est déterminante pour atteindre les conditions de pression pour une température de travail donnée. Dans ce mode de conversion, le milieu réactionnel subit au cours de la chauffe de l'autoclave une période transitoire où la température et la pression évoluent au cours du temps. Après un certain temps de réaction dans les conditions de travail, l'autoclave est refroidie jusqu'aux conditions ambiantes par un courant d'air circulant dans la double enveloppe de l'autoclave.

- En mode injection, le réacteur est chargé à température ambiante avec seulement de l'eau déminéralisée avant d'être chauffé pour atteindre un régime stationnaire de pression et de

température. Une solution ou une suspension d'eau et de charge lignocellulosique est introduite dans le système d'injection puis injectée dans le réacteur qui est chaud et sous pression. Ce mode de conversion permet de faire subir au milieu réactionnel une période transitoire de température et de pression très courte par rapport au cas du mode batch comme décrit par la suite.

Dans les deux cas, afin de limiter l'effet oxydant de l'oxygène de l'air, un gaz inerte (N_2) est tout d'abord introduit dans le ciel gazeux de l'autoclave dans le ratio de 0,004 gramme par gramme de milieu réactionnel contenu dans l'autoclave.

Suite à l'étude présentée dans l'Annexe n°I, la vitesse d'agitation a été fixée à 1500 tr/min pour les différentes conversions réalisées dans cette étude.

A l'issue des conversions hydrothermales, les produits forment un mélange constitué de plusieurs phases. Les proportions relatives de chaque phase dépendent des charges lignocellulosiques converties et des conditions opératoires utilisées. De manière à réaliser des bilans de conversion et à caractériser les produits formés, les effluents de conversion nécessitent un fractionnement préalable. Ainsi, la procédure de fractionnement utilisée doit s'appliquer à l'ensemble des échantillons produits au cours de cette thèse. L'étude bibliographique a permis d'identifier trois procédures différentes (Partie III.1. du chapitre A). La procédure qui a été retenue dans ce travail de thèse est basée sur le principe de la procédure a) de la Figure A-19 du chapitre A et présentée dans la Figure C-39.

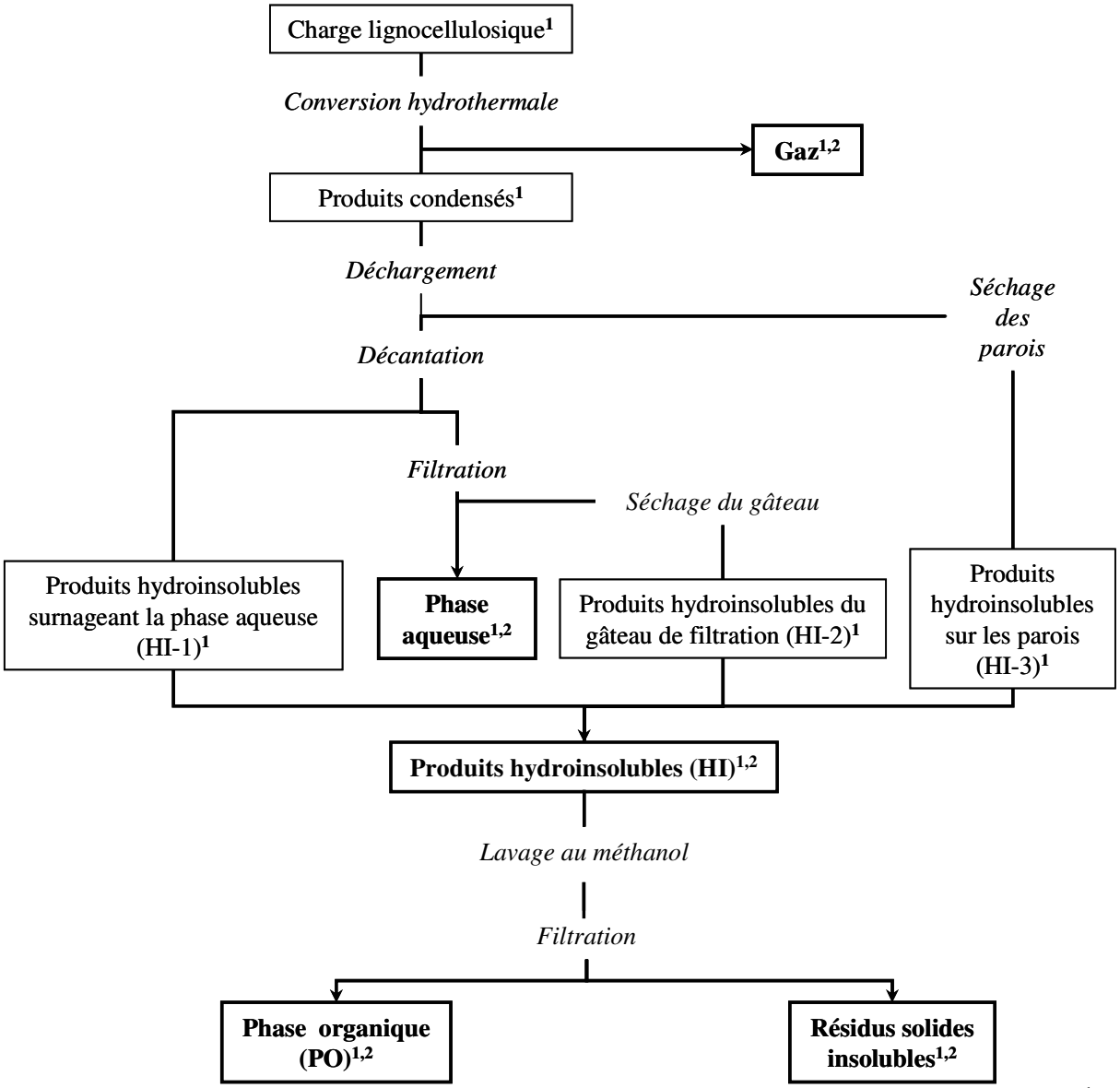


Figure C-39 : Schéma de fractionnement des effluents de conversion hydrothermale de lignocellulose ([1] : fraction pouvant être pesée pour la réalisation des bilans ; [2] : fraction caractérisée au cours de l'étude analytique)

Après la conversion hydrothermale et retour aux conditions ambiantes, le ciel gazeux de l'autoclave est occupé par l'atmosphère inerte et les produits gazeux. La pression résiduelle mesurée par le manomètre P dans l'autoclave permet d'estimer la quantité de gaz avant de collecter ceux-ci dans une baudruche par dépressurisation. Les produits condensés contenus dans l'autoclave sont ensuite collectés dans une éprouvette lors du déchargement. Les parois de l'autoclave recouvertes de matières organiques sont séchées 12 h à 105°C. La matière restante sur les parois correspond aux produits hydroinsolubles HI-3. Dans l'éprouvette, l'étape de décantation permet une séparation de phases entre une phase hydroinsoluble (HI-1) qui surnage une phase aqueuse contenant des particules de produits hydroinsolubles en suspension. Les produits HI-1 sont collectés à l'aide d'une pipette. La Phase aqueuse et les produits en suspension sont séparés par filtration sur Büchner avec un filtre en fibres de verre de 0,7 µm de porosité. Le gâteau de filtration est séché pendant 12 h à 105°C et constitue les produits hydroinsolubles HI-2. De manière à obtenir suffisamment de matière pour la caractérisation analytique, les composés HI-1, HI-2 et HI-3 sont regroupés pour constituer les

produits hydroinsolubles (HI) et lavés avec du méthanol puis filtrés sur Büchner avec un filtre en fibres de verre de 0,7 µm de porosité. Une phase organique (PO) ainsi que des Résidus solides insolubles sont ainsi obtenus. Ce schéma de fractionnement est générique pour l'ensemble des conversions étudiées dans ce travail de thèse. Il doit être souligné que les composés HI-1 sont présents uniquement pour la conversion de la monobenzone et que les conversions de glucose en mode injection ne forment aucun résidu solide insoluble. L'ensemble des phases gazeuses, liquides et solides peuvent être pesées, le calcul des différents bilans et rendements de conversion étant décrit dans l'Annexe n°I. Les techniques analytiques utilisées pour la caractérisation des produits de conversion sont présentées dans la Partie VI.

V Conditions opératoires de conversion

Les températures de réaction qui ont été explorées sont **de 350 et 370°C pour le domaine subcritique et de 390 et 400°C pour le domaine supercritique**. Ce domaine opératoire a été défini d'après l'étude bibliographique qui a montré que les conditions favorisant la liquéfaction directe de la biomasse est compris entre 200 et 400°C pour des pressions de quelques dizaines de MPa. Toutefois en dessous de 350°C, la cellulose est peu soluble dans le milieu et au dessus de 400°C, la gazéification des lignocelluloses devient trop importante (Parties II.2. et II.3. du Chapitre A).

L'état de l'art a mis en évidence que la pression a une faible influence sur les propriétés du milieu hydrothermal lorsqu'elle est comprise entre 20 et 30 MPa (Partie II.1.b. du Chapitre A). Ainsi, **la pression de travail choisi pour l'étude est de 25 MPa et conservée constante** pour les différentes conversions étudiées.

Les temps de séjour (ts) étudiés sont compris entre 5 et 40 minutes. Le temps de séjour se définit différemment en fonction du mode de conversion. En mode batch, le temps de séjour correspond à la durée de temps comprise entre le début de la chauffe de l'autoclave et le début du refroidissement de l'autoclave par le vortex d'air. En mode injection, le temps de séjour correspond à la durée de temps comprise entre l'introduction de la charge l'autoclave chaud et sous pression et le début du refroidissement par le vortex d'air. **Les temps de séjour mis en œuvre au cours de cette thèse sont de 30 minutes en mode batch et de 5, 10, 20 et 40 minutes en mode injection.**

Pour exemple, les profils de température et de pression des conversions à 370°C, 25 MPa, en modes batch et injection avec des temps de séjour de 30 et 10 minutes respectivement, sont présentés dans la Figure C-40. Dans les autres conditions de travail étudiées, les profils de température et de pression des conversions ont des vitesses de chauffe, de refroidissement et de stabilisation après injection qui sont similaires à celles présentées ici en exemple.

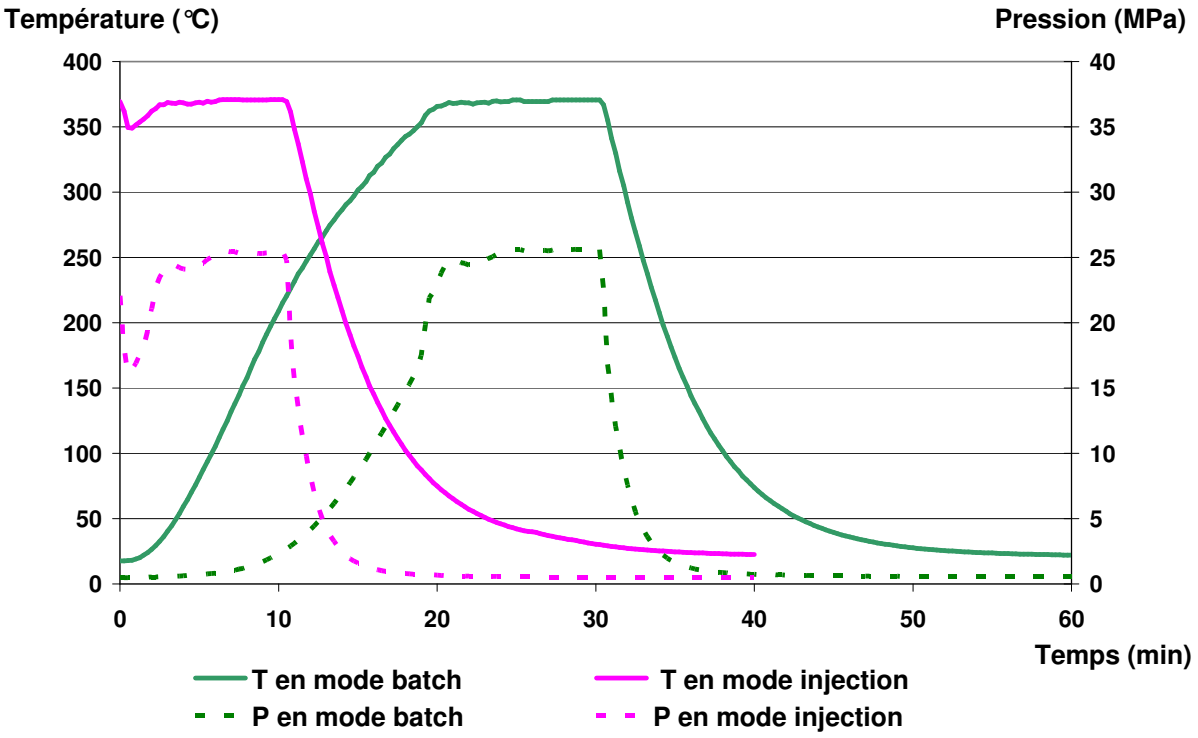


Figure C-40 : Profils de température et pression des conversions à 370°C, 25 MPa, en mode batch et injection avec des temps de séjour respectivement de 30 et 10 minutes.

En mode batch, la température de fond du réacteur passe de la température ambiante à la température de travail de 370°C en une vingtaine de minutes ; le temps nécessaire pour atteindre 95% de la consigne de température (351°C) est de 19 minutes. Alors que la température a une croissance relativement constante, la pression augmente de manière exponentielle en passant par 5 MPa après 13 minutes et 24 MPa à 20 minutes. Ainsi, pour un temps de séjour de 30 minutes, l'autoclave reste une dizaine de minutes aux conditions de travail de 370°C et 25 MPa. Le refroidissement par le vortex d'air entraîne une chute initiale de la température du réacteur de 16°C/min, la température et la pression tombant respectivement en dessous de 100°C et 1 MPa en moins de 10 minutes. Le vortex d'air fonctionne pendant 30 minutes avant le déchargement des produits de conversion.

En mode injection, la température et la pression dans l'autoclave avant l'injection de la charge sont respectivement de 370°C et 22 MPa. L'introduction d'une solution ou d'une suspension à température ambiante dans le réacteur chaud et sous pression, cause une chute de température et de pression qui est ensuite neutralisée par le système de régulation de température en seulement trois minutes. Après retour et stabilisation à 370°C, la quantité du milieu réactionnel ayant augmenté, la pression atteinte est de 250 minutes. Après 10 minutes de temps de séjour, l'autoclave est refroidi selon les mêmes caractéristiques qu'en mode batch.

La liste des différents essais de conversion hydrothermale de lignocellulose étudiés au cours de ce travail de thèse est présentée dans le Tableau C-10.

Tableau C-10 : Liste des différents essais de conversion hydrothermale étudiés

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	I														
Cellulose Whatman	II														
Cellulose Avicell	VI														
Lignine	III				I"	II"	III"	IV"	V"	VI"	VII"	VIII"			
Mélange G/L	I#	II#	III#	IV#	V#		VI#	VII#	VIII#		IX#	X#	XI#	XII#	XIII#
Glucose	IV				I'	II'	III'	IV'	V'	VI'	VII'	VIII'			
Xylose	IX					IX'				X'					
Vanilline	V					IX"				X"					
Monobenzone						XI"				XII"					
2,2'-Biphénol						XIII"				XIV"					
Crotonaldéhyde						XI'									

VI Techniques analytiques

VI.1 Présentation de la Méthodologie analytique multi-technique

La Figure C-41 présente l'approche analytique multi-technique développée au cours de ce travail de thèse pour la caractérisation des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses.

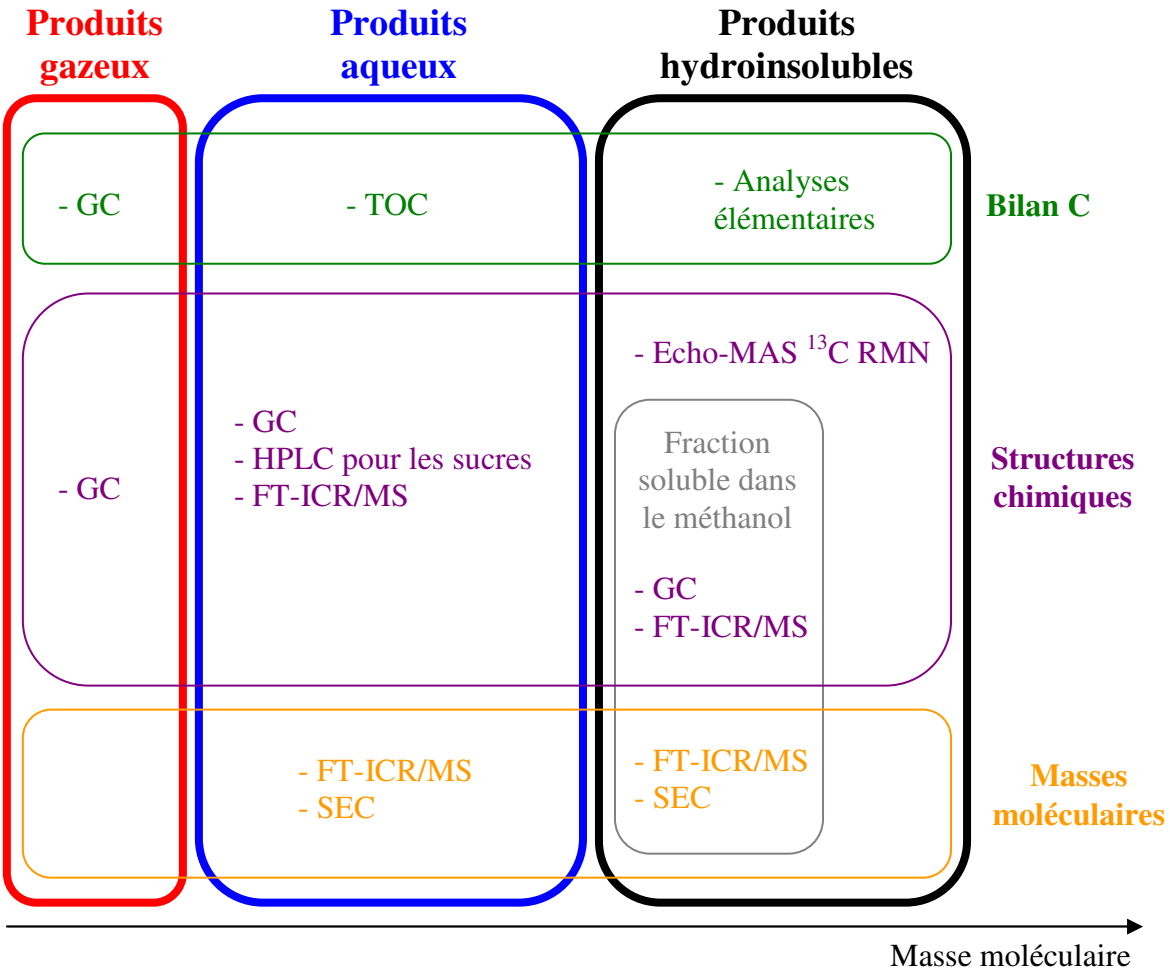


Figure C-41 : Approche analytique multi-techniques développée pour la caractérisation des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses

Les produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses constituent un milieu polyphasique qui se compose de produits gazeux, de produits aqueux et de produits hydroinsolubles. L'approche analytique développée au cours de cette thèse a pour objectifs la réalisation du bilan carbone ainsi que la caractérisation des structures chimiques et des masses moléculaires des produits. Cependant, les produits de conversion étant très nombreux et formant des mélanges très polydisperses, la combinaison de techniques analytiques complémentaires a dû être mise en œuvre pour l'identification et la quantification de composés présents dans les effluents.

La détermination des rendements carbone des différentes phases ainsi que le bilan carbone global sont réalisés par quantification des différents produits gazeux, par

quantification du carbone organique total dans les phases aqueuses (TOC) et par analyses élémentaires des produits hydroinsolubles.

La caractérisation des produits gazeux est obtenue par l'analyse détaillée de chacun des gaz par analyse GC. Par ailleurs, la caractérisation des structures chimiques dans les produits condensés est plus difficile à obtenir. La haute résolution de la technique de spectrométrie de masse FT-ICR/MS permet la mesure précise de masses moléculaires et la détermination des formules brutes des produits solubilisés (dans les phases aqueuse et organique). La méthode de FT-ICR/MS développée au cours de cette thèse apportant des informations qualitatives, des comparaisons de distributions en « tailles moléculaires » des produits solubles peuvent être obtenue par SEC. La méthode GC permet l'identification et la quantification des structures chimiques des produits éluables par cette méthode analytique, c'est-à-dire des composés de masses moléculaires inférieures à environ 200 g/mol. La quantification spécifique des sucres est réalisée par une méthode HPLC. Les produits hydroinsolubles ont été caractérisés par Echo-MAS ^{13}C RMN de manière à étudier l'évolution des environnements chimiques au cours des conversions hydrothermales.

VI.2 Caractérisation des produits gazeux

Les composés gazeux détectés et quantifiés dans les gaz de conversion hydrothermale des lignocelluloses sont les suivants : N_2, O_2, H_2, CO, CO_2, méthane, éthylène, éthane, propène, propane, iso- et n-butènes, n-butane, trans- et cis-2-butènes et les dérivés penténiques et benzèniques.

Les gaz sont analysés par chromatographie gaz (GC) selon deux méthodes différentes. Les hydrocarbures de C_2 à C_7 sont séparés sur une colonne capillaire apolaire et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les autres gaz sont séparés sur une colonne macroporeuse associée en série avec une colonne de tamis moléculaire et détectés par un catharomètre (TCD).

VI.3 Caractérisation des produits en solution

VI.3.a Mesure du carbone organique total (TOC) des solutions aqueuses

La détermination de la teneur totale en carbone organique (TOC) des phases aqueuses s'inspire de la méthode normalisée NF EN 1484 - 97. La détermination du TOC se fait de manière indirecte : dans un premier temps, la teneur totale en carbone contenu dans l'échantillon est obtenue par transformation du carbone en CO_2 sur un catalyseur en palladium chauffé à 680°C. Le CO_2 est ensuite quantifié par spectroscopie infrarouge (IR). Ensuite, la teneur en carbone inorganique est déterminée par dosage par IR du CO_2 produit sous l'action de l'acide orthophosphorique concentré. Le carbone organique total est obtenu par différence entre le carbone totale et le carbone inorganique.

VI.3.b Spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS)

La description de l'appareillage ainsi que les résultats de développement de la méthode analytique se trouvent dans l'Annexe n°II.

Les échantillons sont dilués dans l'eau ou dans le méthanol à une concentration d'environ 0,01 %m/m de matière organique dans la solution. Les solutions sont injectées directement dans la source d'ionisation en mode infusion avec un débit de 5 µL/min. L'acquisition des spectres de masse se fait à l'aide de 64 microscans à la résolution de 100000 pour le pic de m/z 400 Th. La gamme de m/z d'acquisition s'étend de 100 à 1000 Th. Le retraitement des spectres de masse se fait à l'aide d'un logiciel développé par IFP Energies nouvelles.

La calibration du FT-ICR/MS est réalisée à l'aide des ions d'un mélange de composés de masse exacte connues qui sont la caféine (195,08765 g/mol), le MRFA (524,26496 g/mol) et l'Ultramark 1621® (922,01035 ; 1022,00397 ; 1121,99758 ; 1221,99119 ; 1269,97235 ; 1321,98481 ; 1421,97842 ; 1521,97203 ; 1621,96564 ; 1721,95926 ; 1821,95287 ; 1921,94648 ; 2021,94013 g/mol)

Les expériences de MS^n ont été réalisées dans le piège à ion linéaire (LIT) du spectromètre FT-ICR/MS. L'ion sélectionné dans le piège à ion, aussi appelé ion parent, est détecté dans la cellule FT-ICR afin de déterminer sa masse exacte. Une énergie relative de 20 en unité arbitraire est ensuite appliquée à l'ion parent dans le piège à ion pour causer sa fragmentation par collision avec les atomes d'hélium présents. Les fragments, aussi appelés ions fils, sont ensuite détectés par le LIT avec une résolution de 1000, 16 microscans sur une gamme de m/z comprise entre 50 et 500 Th.

La détection des composés se faisant *via* une étape d'ionisation fortement dépendante de leur nature chimique, les intensités relatives des pics ne traduisent pas forcément les proportions relatives entre les composés dans le mélange initial. Ne pouvant pas déterminer pour tous les composés leur taux d'ionisation, la méthode analytique utilisée ne permet donc pas d'apporter des informations quantitatives sur les composés en solution. La spectromètrie de masse FT-ICR/MS ayant une très haute sensibilité, certains composés à l'état de traces qui s'ionisent avec un fort taux d'ionisation peuvent ainsi être détectés sur le spectre de masse sous la forme de pics d'intensité élevée.

VI.3.c Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Le principe de la technique est présenté dans l'Annexe n°II. La méthode utilisée met en œuvre une série de colonnes dont la taille de ports s'étend de 50 à 10^4 Å et le THF comme phase mobile. 2 mL d'échantillon sont dilués dans 1 mL de THF puis 50 µL sont injectés par un passeur automatique. Le débit de l'éluant est de 0,75 mL/min et la température d'analyse est de 40°C.

La méthode met en œuvre un détecteur spectroscopique UV à la longueur d'onde de 270 nm. Cette valeur de longueur d'onde assure une absorbance de l'onde électrostatique UV-visible par les composés aromatiques contenant des cycles benzéniques. L'absorbance des ondes électrostatiques UV est proportionnelle à la quantité de composés excitables sur une plage de concentration donnée. Cependant, les composés aromatiques ne vont pas absorber de manière uniforme cette onde. Ainsi, la méthode ne permet pas une quantification absolue mais

uniquement une semi-quantification relative en considérant que l'ensemble des analytes contenus dans les échantillons ont une absorbance équivalente.

L'étalonnage entre le temps de rétention SEC et la masse moléculaire des analytes a été réalisé en utilisant la vanilline, le 2,2'-biphénol et la monobenzone ainsi que des standards de polystyrène de masses moléculaires connues. Ainsi les masses obtenues à partir des temps de rétention ne sont pas des masses absolues mais des estimations exprimées en équivalent polystyrène.

VI.3.d Chromatographie en phase gaz (GC)

Le développement de la méthode GC ainsi que les résultats de validation sont présentés dans l'Annexe n°II.

La méthode chromatographique en phase gazeuse développée met en œuvre un chromatographe équipé d'un injecteur diviseur automatique, d'un four contenant une colonne chromatographique et assurant une programmation de température, d'un gaz vecteur et d'un détecteur. La colonne chromatographique est une colonne capillaire de silice fondue greffée avec une phase stationnaire apolaire de méthyl silicone. Les analytes de l'échantillon sont élués de la colonne avec le gaz vecteur en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire et de leur température d'ébullition. Au cours de ce travail de thèse, deux types de détecteur ont été utilisés : un spectromètre de masse à temps de vol (TOF/MS) permettant l'identification des analytes et un détecteur à ionisation de flamme permettant la quantification des analytes.

La liste des analytes identifiés dans les produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses est donnée en Annexe n°VII. La Figure C-42 présente à titre d'exemple le chromatogramme GC-FID d'un échantillon de conversion du glucose et les zones d'élutions des différentes familles chimiques déterminées par GC-MS.

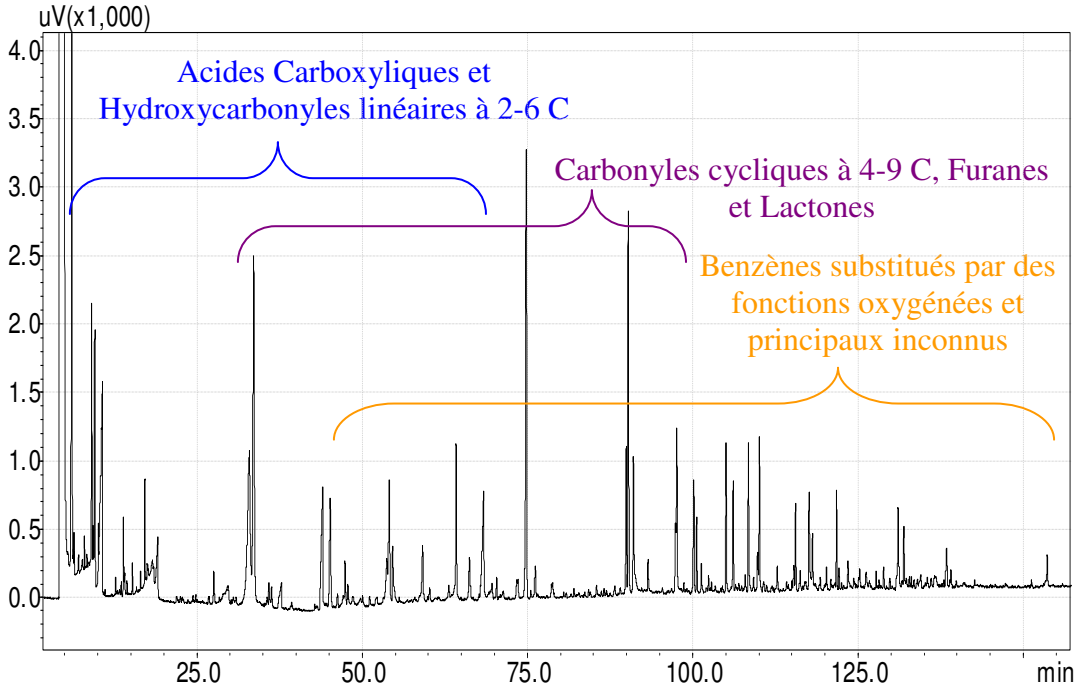


Figure C-42 : Chromatogramme GC-FID d'un échantillon de conversion hydrothermale de glucose obtenu (batch, 370°C, 25 MPa, 10 minutes).

Le détecteur à ionisation de flamme permet la quantification des analytes organiques en les ionisant dans une flamme obtenue par combustion de dihydrogène et d'air. Les ions de combustion sont collectés par deux électrodes entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée, ce qui est à l'origine d'un courant électrique caractéristique de la nature chimique de l'analyte et de sa quantité. Le choix de ce détecteur pour la méthode quantitative a été motivé par sa linéarité et sa grande sensibilité.

Du fait de ces caractéristiques de fonctionnement, le détecteur FID n'est pas adapté pour l'analyse d'échantillons contenant une forte proportion d'eau. Or, la plupart des échantillons de conversion hydrothermale analysés par cette méthode GC sont des solutions aqueuses contenant plus de 98% m/m d'eau. Pour éviter l'extinction de la flamme du détecteur au moment de l'élution de l'eau des échantillons, un composé organique miscible à l'eau et qui a un temps de rétention proche de celui de l'eau peut être ajouté aux échantillons aqueux. Pour cette méthode GC, le composé ajouté aux échantillons aqueux est le méthanol. Le rapport volumique entre le méthanol et l'échantillon a été déterminé pour obtenir le meilleur compromis entre d'une part une quantité suffisante de méthanol assurant le maintient de la flamme et d'autre part une dilution des échantillons la plus faible possible par le méthanol. La préparation avant l'analyse nécessite un volume de méthanol pour deux volumes d'échantillon aqueux de conversion. L'effet de dilution du méthanol doit donc être pris en compte lors de la quantification des analytes. Du fait des fortes proportions d'eau et de méthanol dans l'échantillon analysé, seule la quantification des composés éluant après l'eau et le méthanol est possible.

La quantification des analytes nécessite une méthode d'étalonnage. La grande quantité de pics chromatographiques rend l'ajout d'étalon interne délicat. C'est pourquoi une méthode d'étalonnage externe a été choisie pour cette méthode GC. Le nombre important d'analytes ne permet cependant pas de tous les quantifier individuellement. La quantification est réalisée *via* une méthode de normalisation interne à l'aide de coefficients de réponse moyens par famille chimique sauf pour les acides carboxyliques dont les coefficients de réponse spécifiques ont été déterminés. Les analytes ont été quantifiés lorsque leurs aires sont supérieures à 0,004 % de l'aire totale des pics du chromatogramme. Ainsi, au vu de la complexité des chromatogrammes, la quantification a nécessité des approximations qui ont un impact sur les valeurs obtenues. Cependant, les études réalisées avec un mélange comportant différents composés représentant l'ensemble des familles chimiques identifiées dans les échantillons de conversion ont montré que les performances de cette méthode GC peuvent être considérées comme satisfaisantes en termes de linéarité, sensibilité et reproductibilité dans le temps dans le domaine de concentrations compris entre 190 et 350 ppm m/m qui correspond au domaine de concentrations des principaux analytes des échantillons (Annexe n°II).

Le nombre de chromatogrammes à traiter au cours de la thèse ayant été important (près de 50 chromatogrammes), un programme de traitement automatisé a été utilisé. Le logiciel Carburane® de IFP Energies nouvelles permet la reconnaissance automatique d'après les temps de rétention des différents pics chromatographiques des analytes préalablement identifiés. Ainsi, la quantification des analytes connus qui sont contenus dans un échantillon se fait automatiquement. Ce logiciel a été initialement développé pour le traitement des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'hydrocarbures. Il a donc été adapté au cours de ce travail de thèse au traitement des chromatogrammes des échantillons de conversion hydrothermale des lignocelluloses. Ainsi, les résultats GC présentés dans cette thèse ont été obtenus par le traitement automatisé des chromatogrammes.

VI.3.e Caractérisation des oses par chromatographie liquide à haute performance

La caractérisation et la quantification du glucose et du xylose ont été spécifiquement réalisées par une méthode de chromatographie liquide à haute performance (HPLC). La méthode chromatographique met en œuvre une étape de prétraitement des échantillons par SPE de phase inverse. Un détecteur par réfractométrie est utilisé. La quantification se fait à l'aide d'un étalonnage externe à partir de solutions contenant l'ensemble des sucres d'intérêt. L'intérêt de cette méthode dans l'approche analytique multi-techniques réside dans le fait qu'elle permet la quantification des oses qui ne sont pas quantifiables par la méthode GC mise au point dans ce travail.

VI.4 Caractérisation des produits solides

VI.4.a Analyses élémentaires

La détermination des quantités en éléments C, H, N et S des échantillons a été réalisée d'après la méthode normalisée ASTM D 5291. L'échantillon subit une combustion dans l'oxygène sous courant d'hélium puis les gaz de combustion sont convertis en CO_2, H_2O, N_2 et SO_2 par des catalyseurs. Les teneures en C, H et N sont déterminées par conductibilité thermique par un catharomètre et celle de S par détection IR.

La détermination de la quantité en oxygène élémentaire des échantillon a été réalisée d'après une méthode interne de pyrolyse sous courant d'azote et détection du CO formé par IR.

VI.4.b Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide

L'appareillage utilisé est un Bruker Avance 400 MHz équipé d'une sonde CPMAS de 4 mm. L'analyse est de la RMN du carbone 13 avec une séquende echo de hahn (Annexe n°II) de temps de contact de 0,015 ms, de vitesse de rotation 12 MHz, d'une seule période L1, de 30 s de temps de relaxation D1 et de 38 MHz de champ radiofréquence (p1 = 6,5 µs).

VI.5 Procédures d'analyse et de conservation des échantillons aqueux

Après conversion hydrothermale des composés modèles et des macromolécules de lignocelluloses et déchargement de l'autoclave, les phases aqueuses récupérées ne sont pas stables dans le temps à l'état liquide. Après quelques heures, de la matière organique se met en suspension dans l'échantillon et précipite (Annexe n°III). Ainsi, des procédures d'analyse et de conservation des échantillons aqueux ont été mises en place pour limiter les évolutions dans le temps.

Certaines analyses sont réalisées directement après le déchargement de l'autoclave donc avant l'évolution. C'est le cas pour la mesure de pH, de densité et l'analyse GC-FID.

Pour des raisons de disponibilité d'appareillage analytique, certaines analyses doivent être réalisées ultérieurement par rapport à la réaction. C'est le cas notamment pour les analyses de TOC, de FT-ICR/MS, de SEC et d'HPLC. Deux procédures se distinguent en fonction de la concentration des échantillons analysés. Pour la mesure de TOC et l'analyse FT-ICR/MS, 1 mL de l'échantillon aqueux est dilué dans 100 mL d'eau ultra-pure avant d'être congelé très rapidement dans la carboglace. Par cette procédure, l'échantillon peut être conservé au moins un mois sans observer de variation dans les mesures de TOC et de FT-ICR/MS. Pour les analyses de SEC et d'HPLC, les échantillons ne peuvent pas être dilués. Ils sont donc congelés très rapidement dans la carboglace immédiatement après le déchargement de l'autoclave. Lors de la décongélation, une petite fraction de la matière organique précipite mais elle est beaucoup moins importante que dans le cas où l'échantillon est conservé à l'état liquide. Cependant, il a été montré qu'au moins après un mois de conservation, la quantification des sucres par HPLC n'est pas modifiée. En ce qui concerne la méthode SEC, elle ne fournit pas de quantification absolue mais permet uniquement des comparaisons relatives entre échantillons. Dans la mesure où tous les échantillons ont subi la même procédure de conservation, il a été considéré que les distributions obtenues par la méthode SEC sur les échantillons congelés dans la carboglace peuvent être comparées.

VII Conclusion

Les charges lignocellulosiques étudiées au cours de cette thèse sont très variées, l'objectif étant de définir les comportements au cours d'un traitement sub- et supercritique des macromolécules constitutives de la lignocellulose et de la lignocellulose elle-même. .Une unité pilote originale nous a permis de réaliser la conversion hydrothermale de ces charges lignocellulosiques en mode batch mais également en mode dit « injection » dans le milieu proche du point critique ce qui nous a permis de nous affranchir des montées en température néfastes à la compréhension des mécanismes réactionnels au cours du traitement à température stabilisée. De plus, nous avons dû développer des moyens expérimentaux nombreux et adaptés pour analyser les produits formés au cours de cette conversion car ils sont également de nature variée aussi bien en termes de masses molaires que de fonctions chimiques. C'est pourquoi, le prochain chapitre concernera le développement proprement dit d'une approche analytique originale.

D. APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUE : RÉSULTATS, APPORTS, PERSPECTIVES

I INTRODUCTION 112

II ÉCHANTILLONS CHOISIS 112

II.1 CONDITIONS DE CONVERSION DES ÉCHANTILLONS 112
II.2 BILANS MATIÈRE ET BILANS CARBONE 113

III RÉSULTATS ANALYTIQUES 114

III.1 CARACTÉRISATION DES PRODUITS GAZEUX PAR GC 114
III.2 DÉTERMINATION DES MASSES MOLÉCULAIRES DES PRODUITS EN SOLUTION 115
III.2.a Caractérisation des produits en solution par ESI^+-FT-ICR/MS 115
III.2.b Caractérisation des produits en solution par SEC-UV 119
III.2.c Conclusion sur la détermination des masses moléculaires 120
III.3 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES PRODUITS EN SOLUTION 121
III.3.a Analyse des produits aqueux par ESI^+-FT-ICR/MS 121
III.3.b Caractérisation des produits en solution par chromatographie en phase gaz (GC) 126
III.3.c Comparaison des données analytiques issues des analyses ESI^+-FT-ICR/MS et GC 136
III.3.d Conclusion sur la caractérisation structurale des produits en solution 137
III.4 CARACTÉRISATION DES PRODUITS SOLIDES 138
III.4.a Analyses élémentaires des produits solides 138
III.4.b Caractérisation des produits solides par Echo-MAS ^{13}C RMN 139

IV APPORT DE L'APPROCHE ANALYTIQUE MULTI-TECHNIQUE 141

IV.1 DÉTERMINATION DES RENDEMENTS DE CONVERSION 141
IV.2 ANALYSE DÉTAILLÉE DES PRODUITS DE CONVERSION 143

V PERSPECTIVES D'AMÉLIORATION DE L'APPROCHE ANALYTIQUE 144

V.1 QUANTIFICATION DES ESPÈCES EN SOLUTION AQUEUSE 144
V.2 CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES COMPOSÉS DE HAUTES MASSES MOLÉCULAIRES 145

VI CONCLUSION 146

VII RÉFÉRENCES 147

I Introduction

La méthodologie expérimentale suivie dans cette thèse nécessite le développement d'une approche analytique originale pour accéder à la caractérisation la plus complète possible de la composition chimique d'effluents issus de conversion hydrothermale de lignocelluloses. Ce développement analytique représente un véritable challenge technique compte tenu de la complexité chimique des échantillons à caractériser et constitue un verrou clef à lever pour accéder aux informations nécessaires à la compréhension des voies de transformation de la biomasse lignocellulosique.

Le détail des techniques analytiques a été décrit dans la partie précédente. Cependant, de manière à accéder à une caractérisation de l'ensemble des produits, et d'éviter l'écueil d'une approche décrivant la nature d'une partie seulement des produits, il a été nécessaire de combiner différentes techniques analytiques complémentaires les unes des autres. Du fait que la connaissance des caractéristiques des produits de conversion hydrothermale soit déterminante pour les interprétations au niveau de la réactivité des composés lignocellulosiques, il a été fait le choix dans ce chapitre de présenter les résultats obtenus dans le cadre du déploiement de l'approche analytique développée. Toutefois la discussion présentée dans ce chapitre sera focalisée uniquement d'un point de vu analytique. Ainsi, l'objectif de ce chapitre est d'exposer le type de données analytiques disponibles à l'aide de la méthodologie analytique mise au point spécifiquement pour l'étude des produits oxygénés de conversion étudiés. Pour cela, des charges ont été sélectionnées à titre d'exemple afin de nous permettre d'explorer la plus large gamme possible de produits que nous avons rencontrés quel que soit le type de biomasse lignocellulosique transformée. Cette discussion sur les données analytiques va donc permettre de décrire les apports et les limites de l'approche analytique avant de présenter l'étude de la réactivité des lignocelluloses ainsi que leur modélisation dans les prochains chapitres.

Après la présentation des données analytiques disponibles par les différentes méthodes analytiques développées, un bilan de l'approche analytique multi-techniques sera discuté en dernière partie de ce chapitre pour mettre en avant les apports et les améliorations possibles de la démarche adoptée en termes de caractérisation analytique des effluents de conversion hydrothermale.

II Échantillons choisis

II.1 Conditions de conversion des échantillons

L'étude des différents échantillons étudiés au cours de cette thèse a montré que la composition des effluents était fortement dépendante de la nature de la charge de départ. Aussi, un jeu d'échantillons a-t-il été sélectionné pour la mise au point des méthodes analytiques de façon à représenter l'ensemble des compositions chimiques rencontrées dans les effluents. Ainsi, les effluents issus de la conversion en mode batch du bois, de la cellulose Whatman, de la lignine, du glucose et de la vanilline, à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes ont été choisis pour mener le développement analytique multi-techniques et en faire son analyse.

II.2 Bilans matière et bilans carbone

Les bilans matière et carbone globaux ainsi que les rendements en différentes fractions sont donnés dans le Tableau D-11. Après conversion, les effluents de conversion sont fractionnés d'après la procédure décrite dans la Figure C-2 du chapitre C. Le détail des calculs des bilans et rendements est présenté dans l'Annexe n°I. L'estimation des intervalles de confiance est exposée dans l'Annexe n°IV.

Tableau D-11 : Bilans matière et bilans carbone de conversion (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes) exprimés en %m/m

	Essai n°	I	II	III	IV	V
	Charge	Bois	Cellulose	Lignine	Glucose	Vanilline
	Bilan global matière	99,3 ± 0,1	99,1 ± 0,1	99,2 ± 0,1	98,9 ± 0,1	99,5 ± 0,1
Rendements matière	Gaz	8,8 ± 0,6	6,9 ± 0,5	4,4 ± 0,3	6,1 ± 0,4	1,1 ± 0,1
	Produits HI	25,9 ± 2,3	17,6 ± 1,6	45,0 ± 4,0	16,2 ± 1,5	1,1 ± 0,1
	Résidus solides insolubles	14,8 ± 1,5	8,6 ± 1,0	25,5 ± 2,6	7,7 ± 0,9	/
	Bilan global carbone	82,5 ± 11,4	83,6 ± 11,4	79,7 ± 11,1	82,7 ± 11,4	97,1 ± 13,6
Rendements carbone	Gaz	5,1 ± 0,5	5,5 ± 0,5	2,3 ± 0,2	4,9 ± 0,5	0,7 ± 0,1
	Produits aqueux	36,8 ± 5,2	47,3 ± 6,6	26,3 ± 3,7	49,4 ± 6,9	95,2 ± 13,3
	Produits HI	40,6 ± 5,7	30,8 ± 4,3	51,1 ± 7,2	28,4 ± 4,0	1,2 ± 0,2

/ : non déterminé
HI : Produits hydroinsolubles

- **Bilans et rendements matière**

Les bilans matière globaux sont tous supérieurs à 98,9 ± 0,1 %m/m, ce qui montre que l'ensemble de la matière introduite dans l'autoclave est récupéré lors du déchargement. Cependant, 98%m/m de cette matière correspond à l'eau du milieu réactionnel.

Les rendements matière en produits contenus dans chacune des phases ne peuvent pas être tous déterminés : le rendement matière en produits aqueux ne peut pas être directement mesuré du fait qu'ils soient en présence de l'eau du milieu réactionnel. Ainsi, seule les rendements matière en produits gazeux et hydroinsolubles (HI) peuvent être mesurés. De manière à estimer le taux de récupération de la matière contenue dans la charge initiale ainsi que sa répartition dans l'ensemble des phases produites, le choix a donc été fait de réaliser le bilan et les rendements carbone qui sont donc des indicateurs plus pertinents que le bilan global et les rendements matières du fait qu'il soient mesurables pour l'ensemble des produits.

Une partie des produits hydroinsolubles est soluble dans le méthanol (Annexe n°V). Le rendement matière en résidus solides insolubles dans le méthanol (Figure C-2 du Chapitre C) permet d'estimer la quantité de produits hydroinsolubles qui peut être analysée dans la phase organique (PO).

- **Bilans carbone**

Les quantités de carbone étant accessibles pour les phases gazeuse et aqueuse ainsi que dans les produits hydroinsolubles, les rendements carbone ont pu être déterminés pour l'ensemble de ces produits. La somme des rendements permet de faire un bilan global carbone et ainsi d'estimer la part des produits qui a pu être quantifiée par notre approche analytique multi-technique. Dans nos conditions de réaction, la quantité de carbone se retrouvant dans les produits gazeux représente moins de 5 %m/m du carbone initial de la charge lignocellulosique. Ainsi, le carbone des lignocelluloses se répartit majoritairement dans la phase aqueuse et les produits hydroinsolubles dont les proportions diffèrent selon la charge considérée : dans le cas de la vanilline et les glucides, le carbone des effluents est majoritairement réparti dans les produits aqueux alors qu'il est principalement dans les produits hydroinsolubles pour le bois et la lignine.

Les bilans carbone globaux sont compris entre 79,7 ± 11,1 %m/m pour la conversion de la lignine et 95,2 ± 16,6 %m/m pour la conversion de la vanilline. Les intervalles de confiance indiqués proviennent principalement des incertitudes de mesure du TOC et de l'analyse élémentaire des produits hydroinsolubles (Annexe n°IV). Deux explications peuvent être avancées pour expliquer le fait que les bilans carbone ne bouclent pas à 100%m/m mais à 80%m/m minimum. D'une part, une partie des produits hydroinsolubles est piégée dans les volumes morts de l'autoclave et n'est donc pas récupérable pour la quantification du carbone dans les effluents. D'autre part, au cours du déchargement de la phase aqueuse, un léger dégazage peut s'observer montrant qu'une partie des produits gazeux sont solubilisés dans le milieu réactionnel et ne sont pas comptabilisés dans le bilan carbone des effluents. Les bilans carbone étant supérieurs à 80%m/m, ces derniers peuvent être considérés comme acceptables et être utilisés afin d'estimer la répartition du carbone de la charge lignocellulosique dans les différentes phases de conversion.

III Résultats analytiques

III.1 Caractérisation des produits gazeux par GC

La Figure D-43 présente les rendements des différents produits gazeux pour la conversion hydrothermale des lignocelluloses.

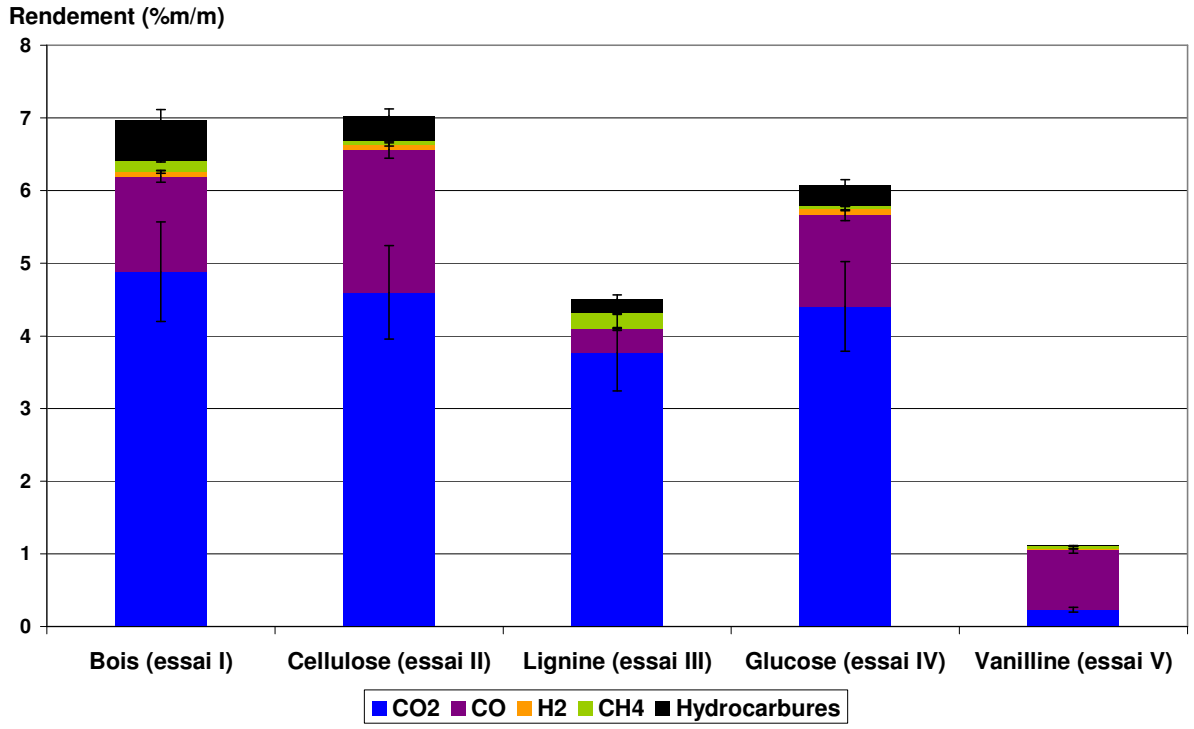


Figure D-43 : Rendement et composition massiques des gaz produits (analysés par GC)

Les conversions de bois, de cellulose et de glucose font apparaître des rendements massiques similaires en gaz. Les produits gazeux majoritaires de conversion hydrothermale des composés étudiés sont le CO_2 et le CO et représentent plus de 80% de gaz produits et analysés. Le CO_2 est le gaz largement majoritaire pour l'ensemble des réactions sauf dans le cas de la vanilline. De faibles quantités de H_2, CH_4 et d'hydrocarbures légers sont aussi détectées dans les produits gazeux.

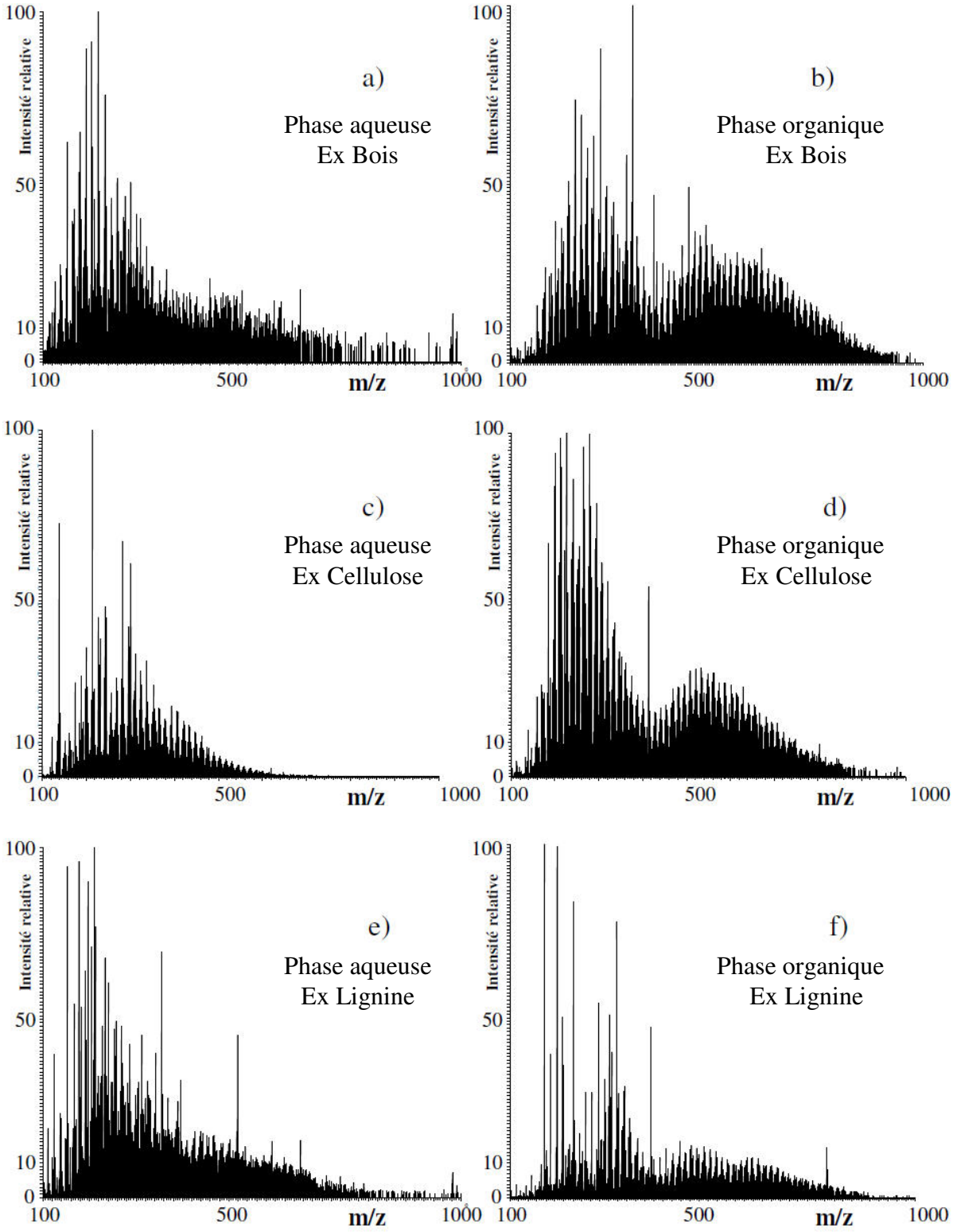
L'analyse GC des gaz de conversion permet d'obtenir le détail moléculaire ainsi que la quantification des différents produits gazeux. Ces informations sont des éléments importants pour la compréhension de la réactivité ainsi que pour l'étude des rendements et des sélectivités de conversion.

III.2 Détermination des masses moléculaires des produits en solution

Différentes techniques analytiques peuvent être utilisées pour estimer les masses moléculaires des composés. Dans cette optique, l'approche analytique développée au cours de ce travail de thèse fait appel à des méthodes de FT-ICR/MS et de SEC.

III.2.a Caractérisation des produits en solution par ESI^+-FT-ICR/MS

Une méthode de spectrométrie de masse à transformée de Fourier à ionisation par electrospray en mode positif (ESI^+-FT-ICR/MS) a été développée pour caractériser les produits solubles présents dans les phases aqueuses et les phases organiques (Partie IV du chapitre C et Annexe n°II). La Figure D-44 présente les spectres de masse des phases aqueuses et organiques provenant des effluents étudiés dans ce chapitre.


a)
Phase aqueuse
Ex Bois
b)
Phase organique
Ex Bois
c)
Phase aqueuse
Ex Cellulose
d)
Phase organique
Ex Cellulose
e)
Phase aqueuse
Ex Lignine
f)
Phase organique
Ex Lignine
Intensité relative
m/z
100
50
10
0
100
500
1000

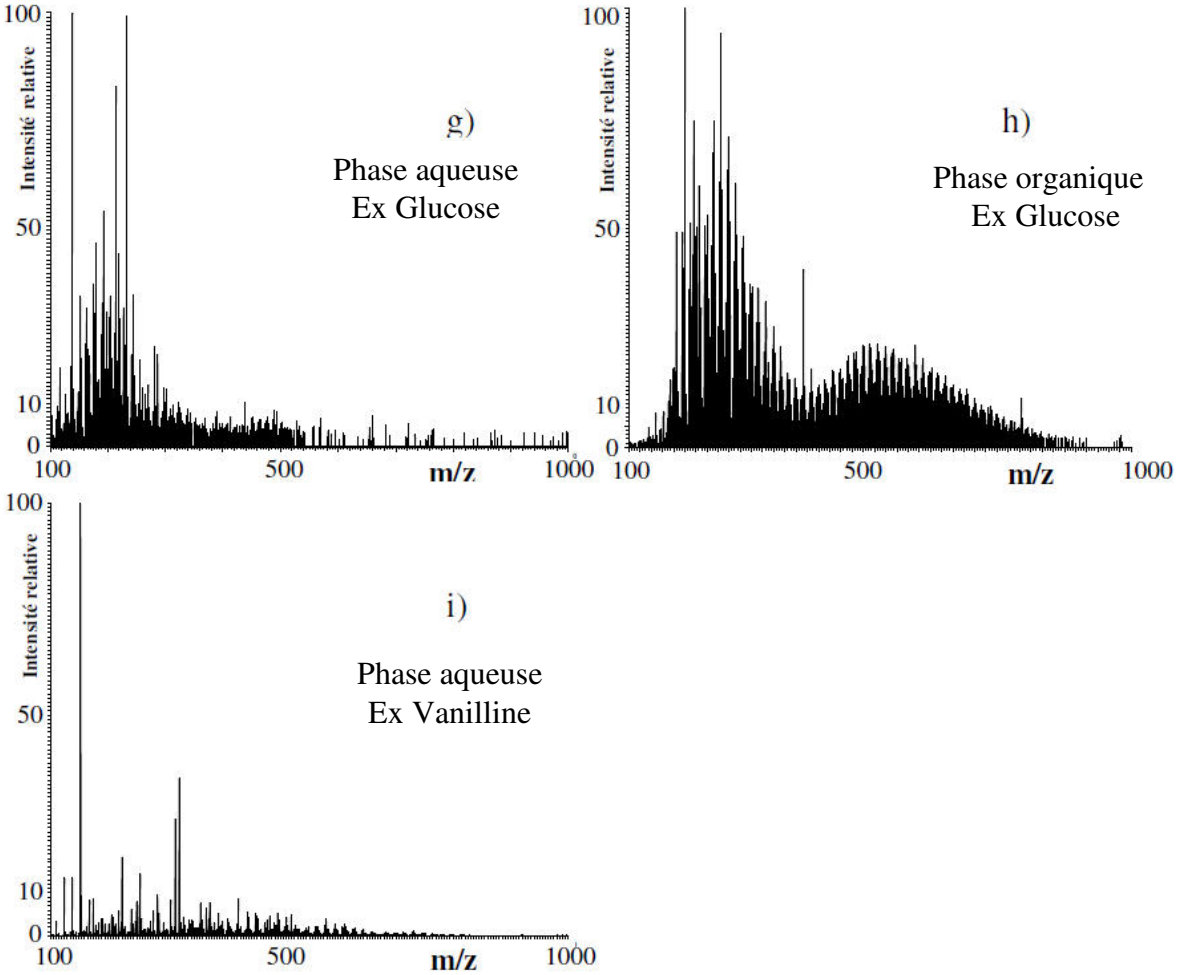


Figure D-44 : Spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des phases aqueuses de conversion de a) bois, c) cellulose, e) lignine, g) glucose, i) aq vanilline et des phases organiques de conversion b) bois, d) cellulose, f) lignine, h) glucose

Il a été montré dans l'Annexe n°II que les ratios m/z mesurés pour les ions provenant des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses peuvent être considérés comme correspondant aux masses moléculaires de ces ions du fait qu'ils soient monochargés.

L'ionisation ne se faisant pas avec la même efficacité pour tous les composés chimiques, les coefficients de réponse des composés sont très différents, et ce même pour des composés appartenant à une même famille chimique et de structures chimiques proches (Annexe n°II). Ainsi, l'intensité relative d'un pic par rapport à un autre ne traduit pas nécessairement l'abondance relative d'un composé par rapport à un l'autre dans l'échantillon analysé. Par conséquent, des composés à l'état de traces facilement ionisables peuvent être observés sur le spectre de masse avec les ions provenant des composés significativement présents dans un échantillon. Il est donc important de rappeler que la méthode de spectrométrie de masse FT-ICR/MS développée dans cette thèse n'est pas une méthode quantitative.

Les spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS possèdent tous de nombreux pics dans la gamme m/z de 100 à 1000 u, sauf dans le cas de la phase aqueuse provenant de la vanilline, où on peut noter la présence de pics isolés. Les distributions étant étendues sur une large

gamme de ratios m/z, les différents composés contenus dans les échantillons sont donc très nombreux et présentent une très grande polydiversité en masses moléculaires excepté dans le cas de la vanilline.

Des zones présentant des pics de faibles intensités et isolés se trouvent dans la gamme la plus élevée des valeurs m/z. Ces zones correspondent aux m/z où le rapport signal sur bruit du spectromètre de masse est faible. Cette caractéristique des spectres de masse FT-ICR/MS provient de la grande sensibilité du spectromètre de masse (Marshall et al., 1998). Dans ces zones, les ions qui proviennent de l'échantillon ne peuvent pas être distingués du bruit de l'appareil. Par conséquent, la valeur maximale m/z des produits de conversion ne peut pas être déterminée avec précision mais peut être néanmoins estimée (Tableau D-12). Les observations expérimentales ont permis de déterminer que l'estimation de la valeur maximale m/z des spectres de masses pouvait être estimée à environs 200 Th près.

Tableau D-12 : Estimation du ratio m/z maximal détecté par ESI(+)-FT-ICR/MS pour les produits de conversion (phases aqueuses et organiques)

Type d'échantillon	Charge lignocellulosique	m/z maximal estimé (Th)
Phase aqueuse	Bois	650-850
	Cellulose	550-750
	Lignine	650-850
	Glucose	550-750
	Vanilline	500-700
Phase organique	Bois	800-1000
	Cellulose	800-1000
	Lignine	800-1000
	Glucose	800-1000

Des similitudes entre échantillons peuvent être observées : les phases aqueuses issues de la conversion de bois et de la lignine ont des distributions avec des ratios m/z allant jusqu'à environ 650-850 u alors que ceux des effluents de la cellulose et le glucose sont détectés jusqu'à environ 550-750 u. Quant au spectre de masse de la vanilline, l'absence de distribution gaussienne rend la détermination du m/z maximal encore plus délicate mais les ions semblent être détectés jusqu'à environ 300-700 u. Dans le cas des phases organiques, des ions sont détectés avec des masses plus importantes que dans le cas des phases aqueuses, toutes les distributions allant jusqu'à environ 800-1000 u.

En conclusion, la spectrométrie de masse ESI^+-FT-ICR est une technique analytique adaptée pour la caractérisation des produits de conversion de biomasse formant un mélange très polydisperse mais qui sont solubles dans l'eau ou le méthanol. Cette méthode de très haute résolution apporte des informations sur les masses moléculaires de l'ensemble des produits et un ordre de grandeur de leur gamme de masses moléculaires. Cependant, les limites de la méthode pour nos produits sont d'une part de ne pas déterminer précisément la valeur maximale de la gamme de masses moléculaires et d'autre part de ne pas permettre la quantification des différents composés. Ainsi, pour apporter des informations sur la distribution en masses moléculaires des produits de conversion, une démarche d'analyses croisées a été réalisée en utilisant la chromatographie d'exclusion stérique comme outil analytique complémentaire.

III.2.b Caractérisation des produits en solution par SEC-UV

Pour apporter des informations complémentaires aux caractérisations des masses moléculaires mesurées par FT-ICR/MS, une méthode de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été mise en œuvre. L'avantage de cette technique réside dans ses capacités à apporter une information semi-quantitative sur les produits séparés en fonction de leur volume hydrodynamique (Partie VI.3.c. du chapitre C et Annexe n°II).

L'estimation des masses moléculaires des composés à partir de leur temps de rétention nécessite une étape d'étalonnage. De manière à minimiser l'erreur d'estimation, les étalons ont été choisis comme ayant des propriétés similaires aux composés de hautes masses moléculaires identifiés par GC dans les échantillons de conversion. L'étalonnage a été réalisé à l'aide de la vanilline, le 2,2'-biphénol et la monobenzone dont les masses moléculaires sont de 152, 186 et 200 g/mol respectivement. La Figure D-45 présente le chromatogramme SEC des étalons ainsi que celui de la phase aqueuse de conversion du glucose en mode batch à 370°C, 25 MPa pour un temps de conversion de 30 minutes.

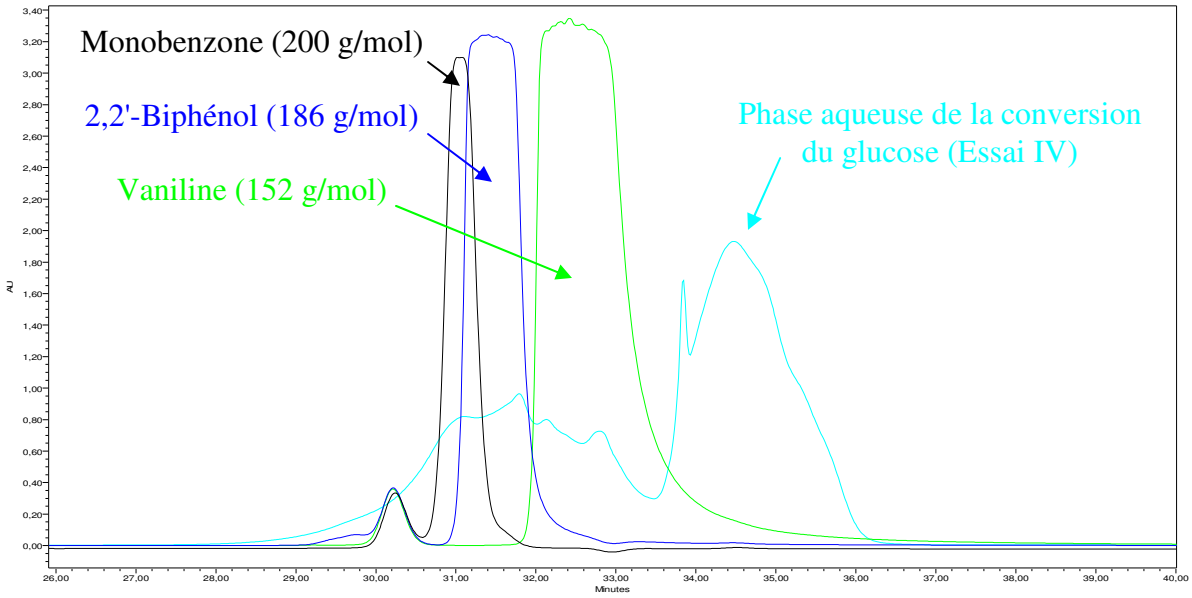


Figure D-45 : Chromatogrammes d'exclusion stérique des étalons de vanilline, 2,2'-biphénol et monobenzone et de la phase aqueuse de conversion du glucose (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes)

Les temps de rétention des étalons sont d'environ 31,0, 31,5 et 32,4 minutes respectivement pour la monobenzone, le 2,2'-biphénol et la vanilline. Des artéfacts liés à la forte concentration des étalons sont visibles sous forme d'un petit pic à un temps de rétention de 30,2 minutes. Cependant, des produits aqueux de conversion du glucose sont détectés dès 28 minutes soit avant le pic de la monobenzone, ce qui montre que des produits de masses moléculaires plus importantes que 200 g/mol seraient présents dans l'échantillon. Cette observation est cohérente avec les masses importantes détectées par ESI^+-FT-ICR/MS.

La Figure D-46 présente les chromatogrammes SEC de la phase aqueuse et de la phase organique obtenues lors de la conversion du bois en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de réaction de 30 minutes.

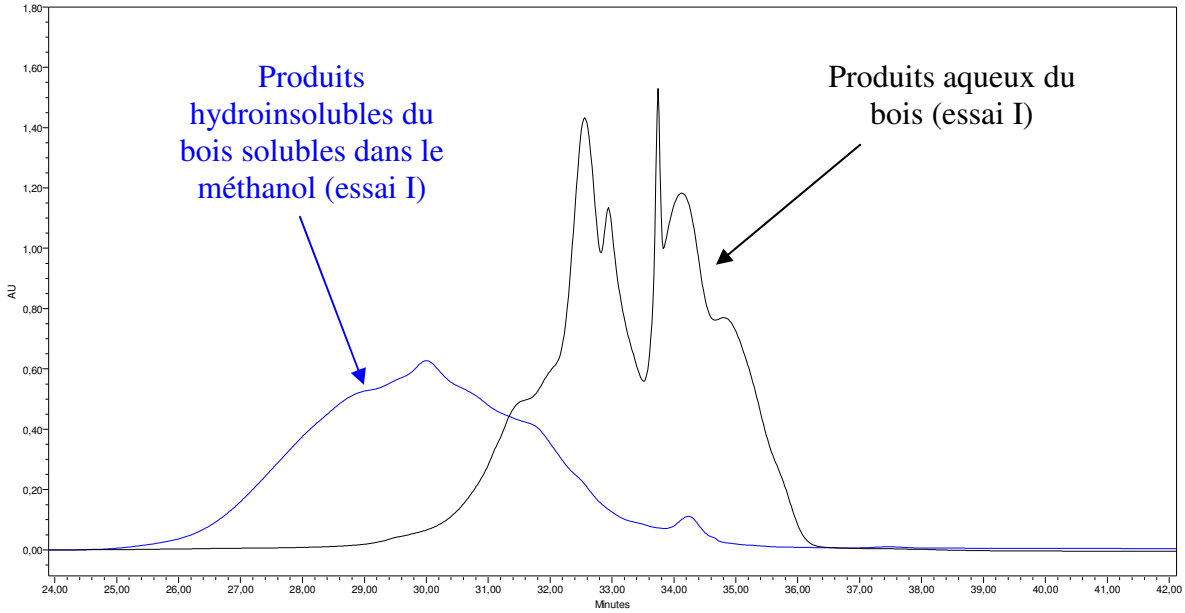


Figure D-46 : Chromatogrammes d'exclusion stérique de la phase aqueuse et de la phase organique de conversion hydrothermale du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes)

Le chromatogramme confirme que les produits hydroinsolubles comportent des composés de masses moléculaires bien plus importantes que les produits aqueux comme le montrait précédemment les spectres de masses FT-ICR/MS. La zone de recouvrement des chromatogrammes semble montrer que certains composés de masses moléculaires moyennes sont communs aux deux phases. Cette particularité pourrait provenir du fait que les effluents aient subi une séparation de phase après conversion : les composés de faibles masses moléculaires sont solubilisés dans l'eau tandis que les composés de hautes masses moléculaires sont totalement insolubles dans l'eau et forment les produits hydroinsolubles ; les composés de masses moléculaires intermédiaires se partageant entre les deux phases.

Cependant la méthode d'étalonnage employée ne permet pas de déterminer à partir des chromatogrammes les masses moléculaires précises des produits de hautes masses moléculaires dont les structures chimiques n'ont pas été identifiées. Toutefois une estimation peut être donnée à l'aide d'étalons polystyrène. Les composés de plus hautes masses moléculaires de la phase organique provenant du glucose auraient des masses de l'ordre de 1000 g/mol en équivalent polystyrène, ce qui est cohérent avec les données obtenues par FT-ICR/MS.

III.2.c <u>*Conclusion sur la détermination des masses moléculaires*</u>

Les mélanges étudiés étant très complexes chimiquement et très polydisperses en terme de masses moléculaires, deux méthodes analytiques complémentaires ont été utilisées : *i*) la spectrométrie de masse FT-ICR de très haute résolution qui permet de mesurer les masses moléculaires des composés avec toutefois une dépendance des facteurs de réponse des composés par rapport à leur nature chimique ; *ii*) la chromatographie d'exclusion stérique

couplée à un détecteur UV qui permet une analyse semi-quantitative et donc une comparaison relative entre les distributions de différents échantillons.

Une bonne concordance peut être observée pour les gammes de masses moléculaires obtenues par les deux techniques. Elles montrent que d'une part des produits aqueux ont des masses moléculaires supérieures à 200 g/mol même pour la conversion du glucose qui a une masse moléculaire de 180 g/mol ; et que d'autre part la gamme de masses moléculaires de produits des phases organiques s'étend jusqu'à environ 1000 g/mol, ce qui est bien plus important que celle des produits aqueux.

La complémentarité de ces deux techniques réside dans le fait que d'une part, contrairement à la SEC, l'analyse ESI^+-FT-ICR/MS permet de mesurer précisément la masse moléculaire des composés et d'autre part que contrairement au FT-ICR/MS, l'analyse SEC permet de montrer par son caractère semi-quantitatif que les produits de faibles masses moléculaires sont majoritairement présents dans les phases aqueuses alors que les produits de hautes masses moléculaires sont majoritairement présent dans les phases organiques.

III.3 Caractérisation structurale des produits en solution

III.3.a Analyse des produits aqueux par ESI^+-FT-ICR/MS

La mesure de masses exactes par le spectromètre de masse FT-ICR apporte une information de nature chimique supplémentaire aux spectres de masse obtenus en permettant la détermination des formules brutes des ions détectés. Cependant, les spectres de masse des produits de conversion hydrothermale de lignocelluloses sont très complexes car ils présentent plusieurs dizaines de milliers de pics parmi lesquels de nombreux ions ont la même masse nominale mais des masses exactes différentes. Ainsi, la représentation et l'interprétation des compositions élémentaires de l'ensemble des ions constituent un véritable chalenge analytique.

Les produits de conversion hydrothermale comportent différents isotopes et s'ionisent de différentes manières dans la source ESI en mode positif (Annexe n°II). Un même composé est donc à l'origine de plusieurs pics dans le spectre de masse. Ainsi, pour déduire du spectre de masse FT-ICR/MS les formules brutes des composés présents dans un échantillon, le spectre de masse doit subir une étape de retraitement. Le retraitement du spectre de masse acquis sur la gamme de m/z de 50 à 500 Th de la phase aqueuse de conversion du bois est par exemple présenté dans la Figure D-47.

Le diagramme de van Krevelen communément utilisé en géochimie pour l'étude de l'évolution des charbons et des kérogènes est un outil qui peut permettre la visualisation de la dimension chimique d'un spectre de masse FT-ICR/MS (Kim et al., 2003). L'axe des ordonnées et des abscisses du diagramme de van Krevelen se construisent avec les ratios molaires hydrogène sur carbone (H/C) et oxygène sur carbone (O/C) respectivement. Ainsi, les composés qui possèdent des compositions élémentaires en C, H et O différentes ont des coordonnées différentes dans ce diagramme.

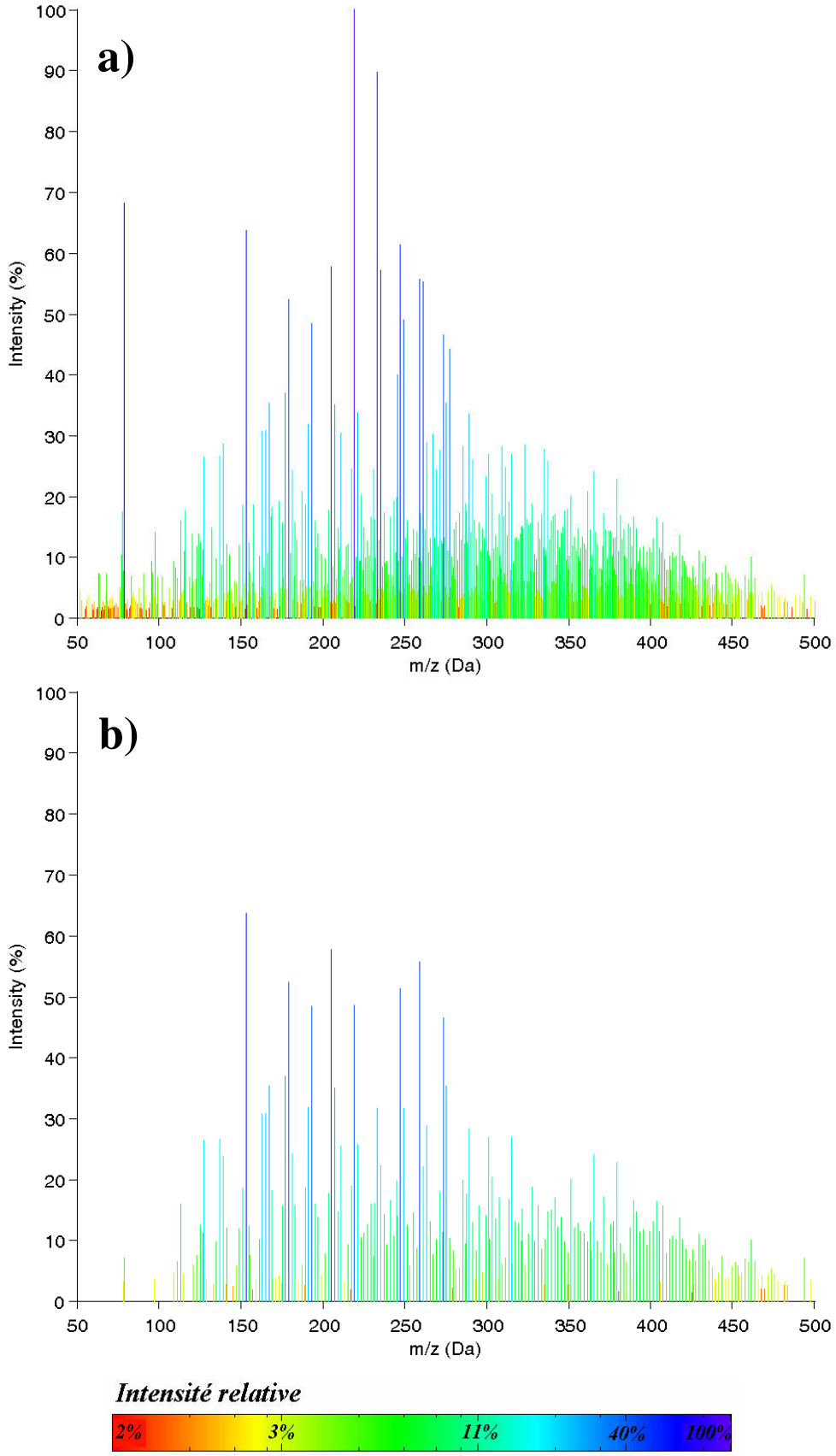


Figure D-47 : Spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS sur la gamme m/z [50-500] de la phase aqueuse de conversion du bois en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 min a) avant retraitement et b) après sélection des ions de la forme $[M+H]^+$ de composition élémentaire CHO et de composition isotopique de plus grande abondance

La première étape du retraitement d'un spectre de masse consiste à sélectionner les pics d'intérêt et à éliminer le bruit de fond et les pollutions. Le bois étant essentiellement composé d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, seuls les composés organiques ne possédant pas d'autres hétéroatomes que l'oxygène sont sélectionnés pour figurer sur le diagramme de van Krevelen. La sélection des ions nécessite d'identifier les différents pics provenant du même composé et de n'en conserver qu'un seul par produit de conversion. Ainsi, uniquement les ions de la forme $[M+H]^+$ comportant les isotopes de plus grande abondance (^1H, ^{12}C et ^{16}O) sont conservés au cours du traitement. Ainsi, la distribution de pics du spectre de masse retraité est constituée d'un nombre de pics moins important (961 pics) que le spectre de masse brut (8336 pics) mais son allure générale n'a pas été modifiée. Ainsi, le retraitement permet de simplifier le spectre de masse en éliminant les pics redondants provenant d'un même composé mais ne modifie pas les gammes de masses de détection des produits. Comme le retraitement des spectres est consommateur de temps, il n'a pas pu être réalisé pour l'ensemble des spectres de masse obtenus dans cette thèse. Cependant, les conclusions qui sont issues de cet exemple peuvent être étendues aux autres produits de conversion.

Par soustraction du proton d'ionisation aux formules brutes des ions du spectre de masse retraité, les formules brutes de composés présents dans l'échantillon ont pu être identifiées. Ces formules brutes permettent alors de construire le diagramme de van Krevelen des produits de conversion identifiés par ESI^+-FT-ICR/MS comme illustré par la Figure D-48.

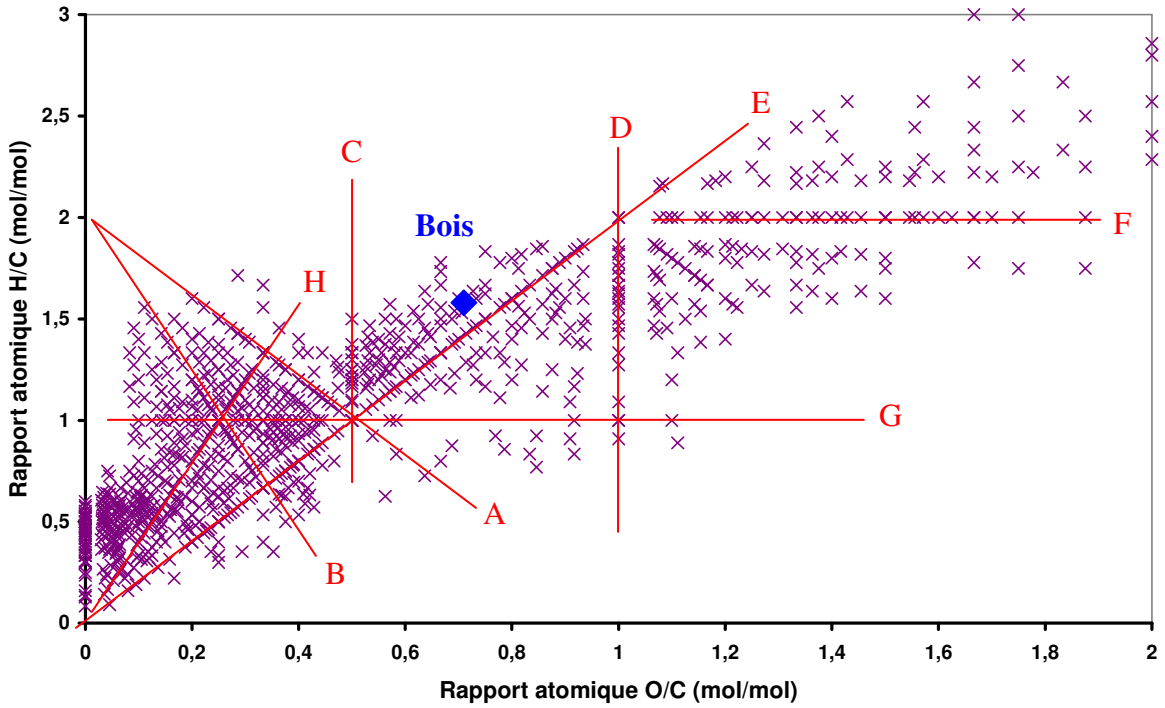


Figure D-48 : Diagramme de van Krevelen des composés identifiés par ESI^+-FT-ICR/MS sur la gamme m/z [50-500] Th dans la phase aqueuse de conversion du bois à 370°C, 25 MPa et 30 minutes (droites A, B : séries CH_2 ; C, D : séries insaturations / saturations, E : série déshydratations / hydratations ; F, G : séries oxydations / réductions et décarboxylation / décarbonylation)

Chaque point du diagramme de van Krevelen correspond à une composition élémentaire déterminée. La plupart des produits sont disposés selon une bande diagonale, la

majorité des produits de conversion se trouvant dans la partie de moins grande abondance en hydrogène et en oxygène que le bois. Les points du diagramme font apparaître des alignements qui indiquent des relations structurales entre des familles de produits (van Krevelen, 1950). La pente d'une droite et son ordonnée à l'origine renseignent sur les différences structurales des composés alignés. Les droites A et B ont une ordonnée à l'origine de 2 et correspondent à l'alignement de composés qui diffèrent par une incrémentation de CH_2. Les droites C et D sont verticales et correspondent à l'alignement des composés plus ou mois hydrogénés qui ont donc un degré d'insaturation qui varie. La droite E a une pente de 2 et correspond à l'alignement de composés qui diffèrent par des structures plus ou moins hydratées. Les droites F et G sont horizontales et correspondent à l'alignement de composés qui ont subi respectivement des réactions d'oxydation ou des réactions de décarboxylation et de décarbonylation. Il est possible d'observer des alignements qui pourraient provenir d'une combinaison de réactions comme la droite H de pente -5 et d'ordonnée à l'origine nulle. Cette variation pourrait correspondre à des évolutions simultanées de groupements $-OCH_3$ (méthoxyle) et H_2 (insaturations). De plus, le diagramme de van Krevelen permet également de différentier des classes de structure chimique en fonction de la position des points dans le diagramme. Ceci est possible du fait que les classes de composés organiques ont des localisations spécifiques dans le diagramme (Visser, 1983). Dans le diagramme de van Krevelen obtenu à partir des produits de conversion du bois, la Figure D-49 localise les zones correspondant aux hydrocarbures aliphatiques, aux composés aromatiques condensés, aux protéines, aux lignines et aux carbohydrates.

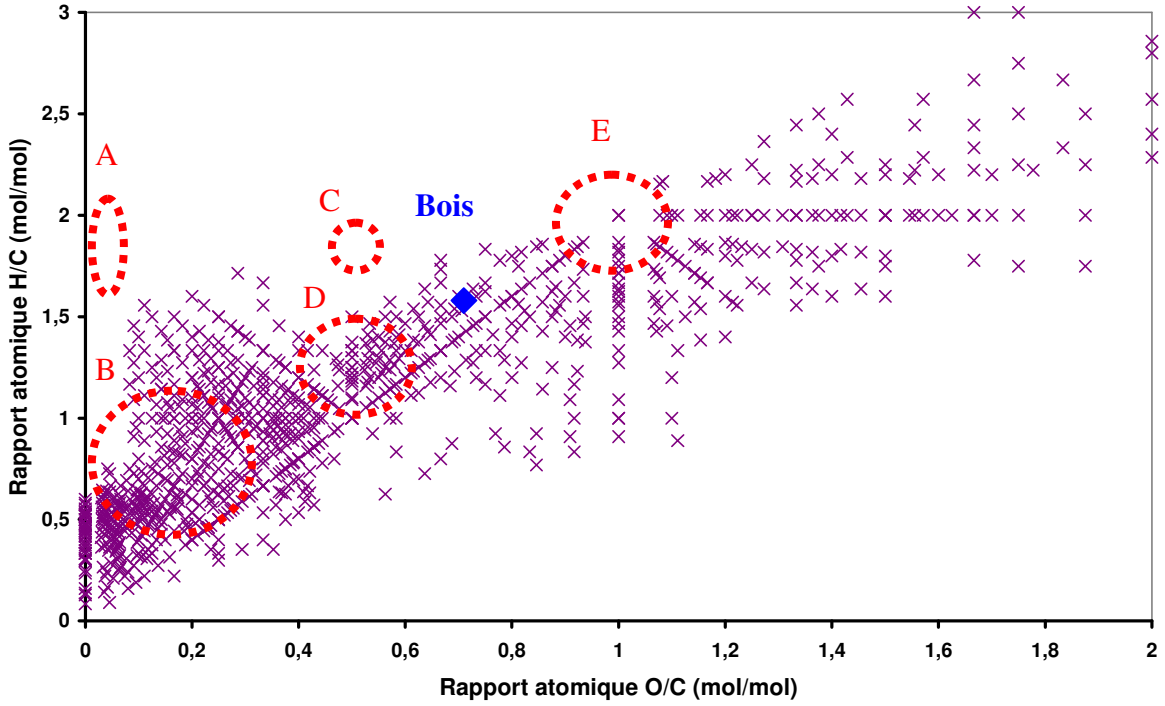


Figure D-49 : Diagramme de van Krevelen des composés identifiés par ESI$^+$-FT-ICR/MS sur la gamme m/z [50-500] Th dans la phase aqueuse de conversion du bois à 370°C, 25 MPa et 30 minutes (zones A : Hydrocarbures pétroliers et lipides ; B : Aromatiques condensés du type charbon, C : Protéines ; D : Aromatiques substitués du type lignines et E : Carbohydrates)

La localisation des produits aqueux de conversion du bois dans le diagramme de van Krevelen montre que des structures aromatiques condensées et substituées semblables à celles retrouvées dans les charbons ou les lignines sont présentes dans l'échantillon. Certaines zones

du diagramme sans aucun point correspondent à des ratios molaires H/C et O/C inexistant pour le type de composés chimiques présents dans l'échantillon. C'est le cas par exemple pour les structures aliphatiques que l'on retrouve dans les hydrocarbures pétroliers, les lipides ou les protéines.

Le diagramme de van Krevelen est donc un outil graphique qui permet de visualiser des caractéristiques chimiques de l'ensemble des constituants d'un mélange complexe et de mettre en évidence des différences structurales entre les composés. Cependant, la dimension des masses moléculaires des produits n'est pas présente dans le diagramme de van Krevelen en 2D. De manière à faire apparaître les masses moléculaires des produits de conversion, la Figure D-50 et la Figure D-51 présentent respectivement les diagrammes des ratios O/C et H/C en fonction des masses moléculaires.

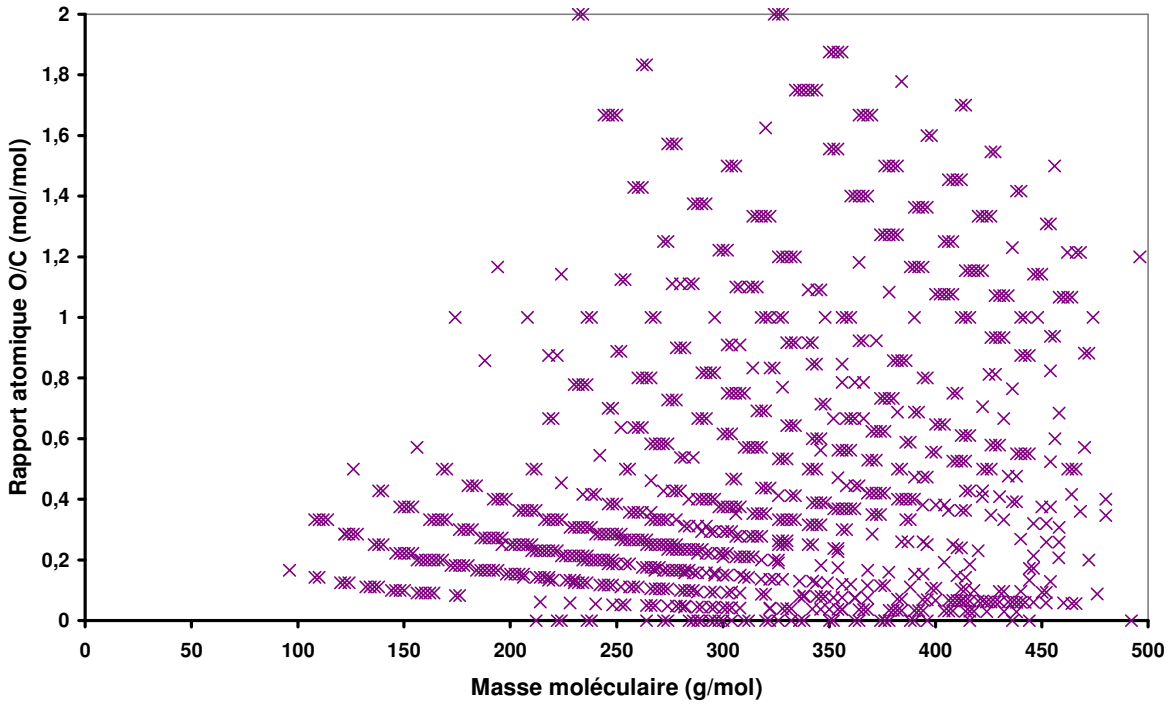


Figure D-50 : Rapport atomique O/C en fonction de la masse moléculaire des produits identifiés par ESI$^+$-FT-ICR/MS sur la gamme m/z [50-500] Th dans la phase aqueuse de conversion du bois en mode batch, à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

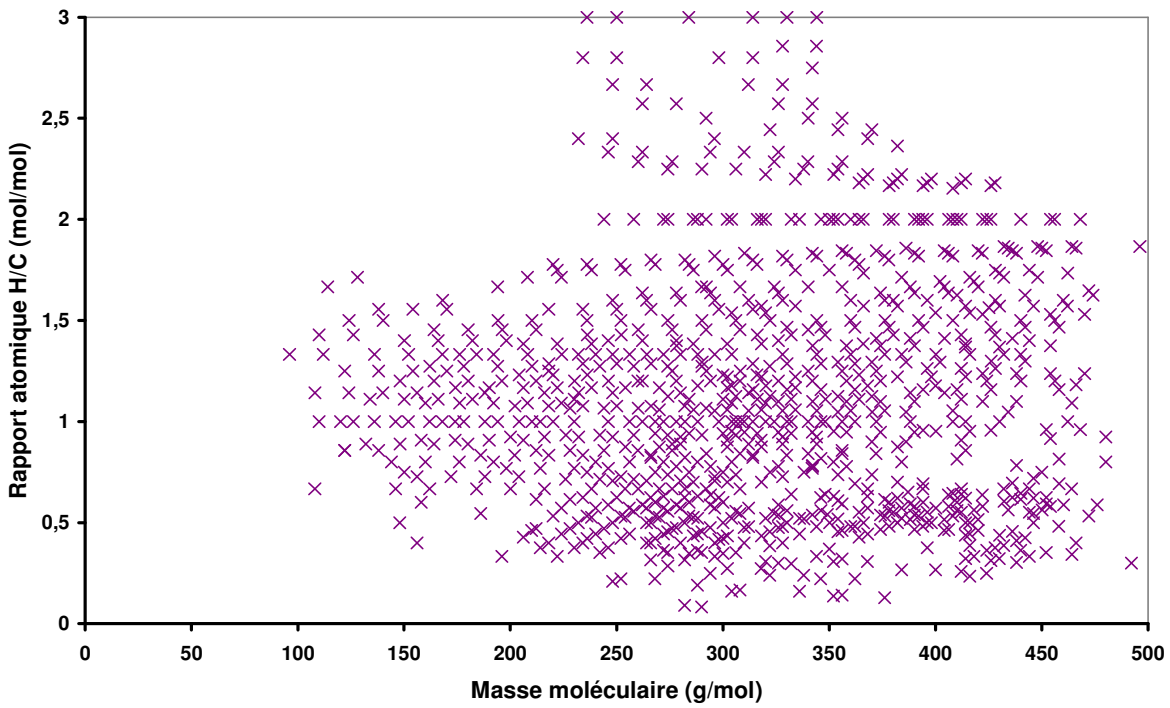


Figure D-51 : Rapport atomique H/C en fonction de la masse moléculaire des produits identifiés par ESI$^+$-FT-ICR/MS sur la gamme m/z [50-500] Th dans la phase aqueuse de conversion du bois en mode batch, à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

L'intégration de la dimension des masses moléculaires au diagramme de van Krevelen montre que plus les masses moléculaires des produits augmentent, plus leur diversité en ratios O/C et H/C augmente. Pour les produits de conversion de masses moléculaires inférieures à environ 250 g/mol, les ratios molaires O/C et H/C sont respectivement compris entre 0-1 et 0,5-1,5 ; alors que lorsque les masses sont supérieures à 250 g/mol, l'ensemble des ratios représentés est compris entre 0-2 et 0-3 respectivement. Ainsi, ce type de représentation permet de visualiser l'augmentation de la polydispersité des produits de conversion avec celle de leurs masses moléculaires.

En conclusion, en plus de la détermination des masses moléculaires, l'analyse FT-ICR/MS apporte aussi des informations sur les compositions élémentaires des produits de conversion. Le diagramme de van Krevelen permet de visualiser la dimension chimique du spectre de masse et de déterminer des différences structurales entre les produits. Cependant, du fait de la grande diversité des produits de conversion, la méthode analytique ESI$^+$-FT-ICR/MS développée au cours de cette thèse ne permet pas de quantifier les différentes espèces. Ainsi, l'approche analytique de cette thèse a intégré le développement d'une méthode GC pour apporter des informations complémentaires sur l'analyse quantitative des composés éluables en GC.

III.3.b Caractérisation des produits en solution par chromatographie en phase gaz (GC)

Une méthode de chromatographie en phase gazeuse (GC) a été développée pour la caractérisation de produits de conversion en solution. Les composés détectés par la méthode

sont appelés « analytes ». Cette méthode a l'avantage de permettre l'identification des structures moléculaires des analytes par le couplage avec la spectrométrie de masse ainsi que de permettre leur quantification par couplage avec un détecteur à ionisation de flamme. La connaissance des structures chimiques des produits ainsi que leur quantification sont des données essentielles pour étudier la réactivité des lignocelluloses et élaborer le schéma de conversion. Ce détail moléculaire permet d'une part de déterminer les modifications chimiques subies par les lignocelluloses et d'autre part de déterminer les masses moléculaires.

- **Chromatogramme GC des produits aqueux de conversion du bois**

A titre d'exemple, le chromatogramme GC-FID de la phase aqueuse de conversion du bois en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes est présentée dans la Figure D-52.

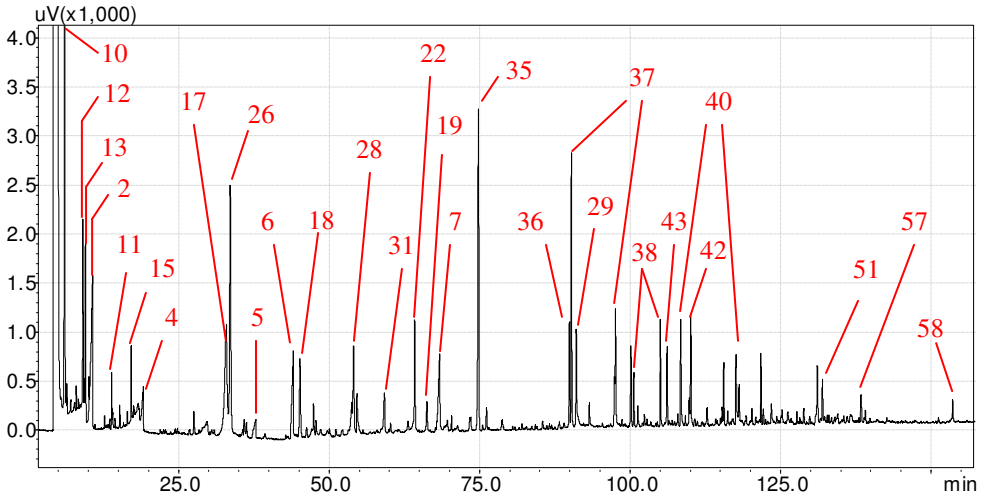
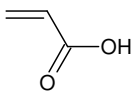
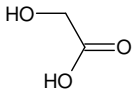
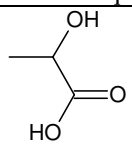
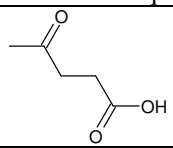
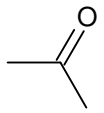
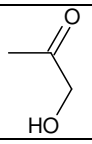
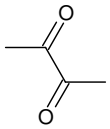
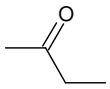
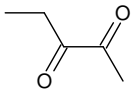


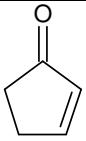
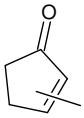
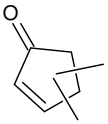
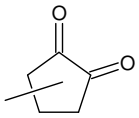
Figure D-52 : Chromatogramme GC-FID des produits aqueux de conversion hydrothermale du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

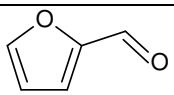
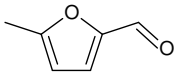
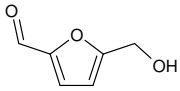
Le chromatogramme GC-FID montre un grand nombre de pics chromatographiques. Plus de 250 pics ont une aire supérieure à 0,004% de l'aire totale et plus de 150 composés ont été identifiés par GC-MS. Les principaux analytes identifiés ainsi que leurs teneurs sont présentés dans le Tableau D-13. La liste complète des analytes identifiés est donnée dans l'Annexe n°VII. Précisons que nous désignerons par les termes « Hydroxycarbonyles linéaires » les composés linéaires comportant une fonction alcool, cétone ou aldéhyde ou plusieurs de ces fonctions.

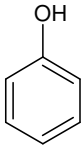
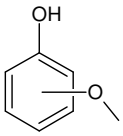
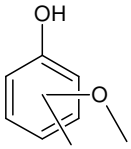
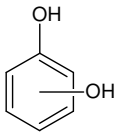
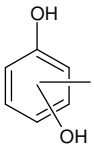
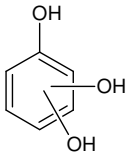
Tableau D-13 : Teneurs (%m/m) des principaux analytes GC des produits aqueux de conversion hydrothermale du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

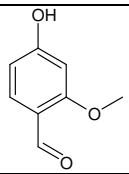
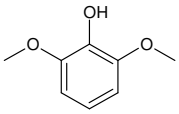
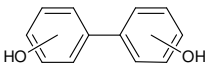
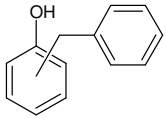
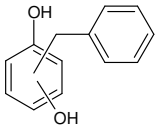
Acides carboxyliques					
n°	2	4	5	6	7
	Acide acétique	Acide acrylique	Acide glycolique	Acide lactique	Acide lévulinique
					
	1,80 ± 0,16	**1,63** ± 0,14	**10,55** ± 0,94	**5,43** ± 0,48	**0,97** ± 0,09

Hydroxycarbonyles linéaires à 2-6 C					
n°	10	11	12	13	15
	Acétone	Acétol	Butanedione	Butanone	2,3-Pentanedione
					
	1,82 ± 0,28	**0,09** ± 0,01	**0,42** ± 0,06	**0,30** ± 0,05	**0,17** ± 0,03

Carbonyles cycliques à 4-9 C				
n°	17	18	19	22
	2-Cyclopentènone	Méthyl-2-cyclopentènone	Diméthyl-2-cyclopentènone	Méthyl-1,2-cyclopentanedione
				
	0,61 ± 0,10	**0,17** ± 0,02	**0,09** ± 0,01	**0,11** ± 0,02

Furanes			
n°	26	28	29
	Furfural	5-Méthylfurfural	5-Hydroxyméthylfurfural
			
	1,00 ± 0,15	**0,21** ± 0,03	**0,28** ± 0,05

Benzènes substitués par des fonctions oxygénées						
n°	31	35	36	37	38	40
	Phénol	Méthoxy-phénol	Méthyl-méthoxy-phénol	Benzènediol	Méthyl-benzènediol	Benzènetriol
						
	0,07 ± 0,01	**0,44** ± 0,04	**0,14** ± 0,01	**0,25** ± 0,03	**0,14** ± 0,01	**0,18** ± 0,02

Benzènes substitués par des fonctions oxygénées					
n°	42	43	51	57	58
	Vanilline	Syringuol	Biphénol	Benzylphénol	Benzyl-benzènediol
					
	0,10 ± 0,01	**0,07** ± 0,01	**0,04** ± 0,01	**0,04** ± 0,01	**0,02** ± 0,01

Les analytes détectés en quantités significatives dans la phase aqueuse qui proviennent de la conversion du bois sont nombreux et très diversifiés en terme de structures chimiques. Ainsi, tous les analytes ne peuvent pas être caractérisés individuellement pour l'ensemble des échantillons. Les analytes identifiés ont donc été regroupés en différentes familles chimiques. Le choix de la classification a été basé sur un regroupement en famille de réactivité similaire en conversion hydrothermale en lien avec l'élaboration des schémas de conversion de la biomasse lignocellulose (Chapitre E). La classification se compose de 5 familles chimiques : les acides carboxyliques, les hydroxycarbonyles linéaires à 2-6 atomes de carbone, les

carbonyles cycliques à 4-9 atomes de carbone, les furanes et les composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées.

Les plus hautes masses moléculaires des analytes identifiés par la méthode GC ont un ordre de grandeur d'environ 200 g/mol, ce qui est relativement peu élevé par rapport aux composés détectés par ESI^+-FT-ICR/MS. Les composés qui sont éluables par cette méthode doivent avoir une « volatilité » suffisante sans être trop polaires. La « volatilité » d'un composé diminuant avec sa masse moléculaire, les analytes détectés par la méthode GC ont donc des masses moléculaires limitées. Par conséquent, la méthode GC permet de se focaliser sur les composés dits « volatils » et « semi-volatils » qui constituent les phases liquides.

De manière à estimer la part des analytes qui ont été identifiés dans les chromatogrammes GC par rapport à l'ensemble des pics chromatographiques, le Tableau D-14 présente la fraction de l'aire totale que représentent les analytes identifiés et quantifiés.

Tableau D-14 : Fraction de l'aire (% d'aire) correspondant aux composés identifiés et quantifiés par rapport à l'ensemble des analytes détectés par GC-FID dans les produits aqueux de conversion hydrothermale (batch, 370, 25 MPa, 30 minutes)

	Bois	Cellulose	Lignine	Glucose	Vanilline
% d'aire	93,8	89,2	90,4	89,4	99,3

Les analytes GC identifiés dans les phases aqueuses de conversion du bois, de la cellulose, de la lignine et du glucose représentent plus de 89 % de l'aire des chromatogrammes. La plupart des pics principaux qui ne sont pas identifiés ont des temps de rétention supérieurs à 80 minutes, c'est-à-dire des analytes qui ont relativement une faible volatilité et qui ont des propriétés d'élutions proches de la famille des composés benzéniques substitués (Figure C-5 du Chapitre C). La grande diversité en structures chimiques et en positions des substituants oxygénés qui sont possibles pour les composés benzéniques rend élevé le nombre de composés pouvant potentiellement appartenir à cette famille. Or, la base de données NIST utilisée pour l'identification par GC-MS ne peut pas contenir l'ensemble des structures possibles de cette famille de composés. Ainsi, les composés benzéniques substitués qui sont effectivement présents dans les échantillons n'ont pas pu être tous identifiés. Par conséquent, il est fortement probable que les analytes inconnus appartiennent principalement à la famille de composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénés mais ne sont pas présents dans la banque de données NIST.

- **Distribution des produits aqueux de conversion du bois à partir des données GC**

De manière à mettre en évidence les caractéristiques en termes de masses moléculaires et de compositions élémentaires des différentes familles chimiques présentes dans l'effluent aqueux étudié, les distributions en nombre d'atomes de carbone et le diagramme de van Krevelen des analytes analysés par GC sont présentés respectivement dans la Figure D-53 et la Figure D-54.

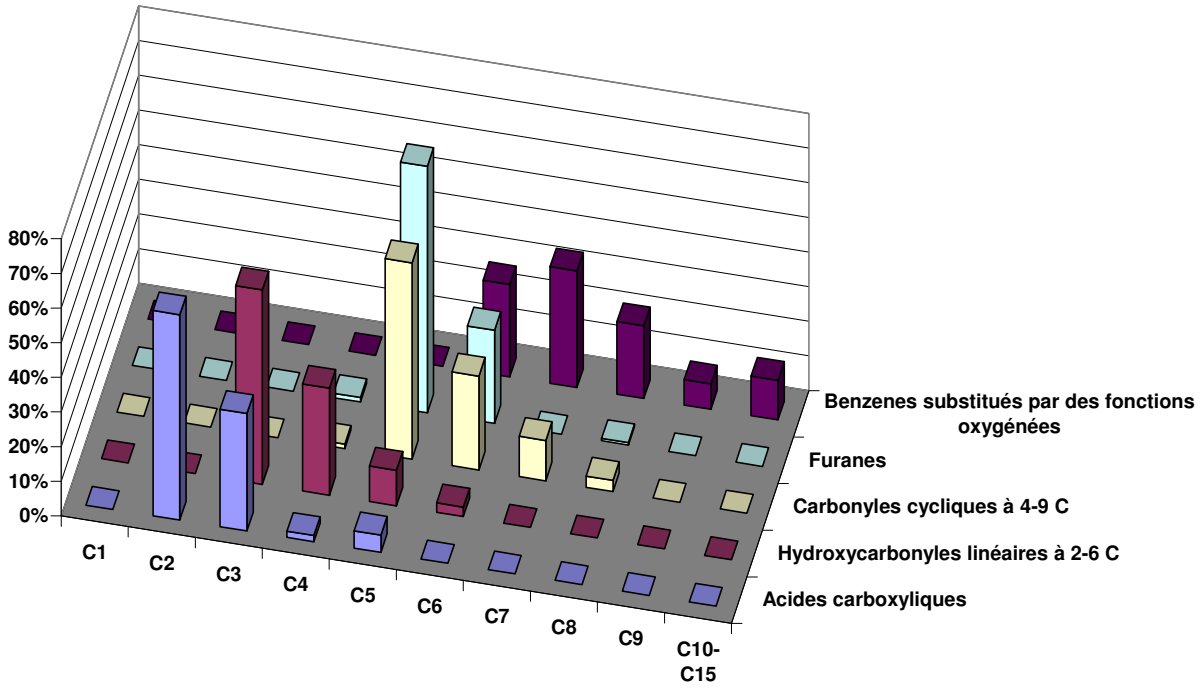


Figure D-53 : Distribution en nombre d'atomes de carbone et par famille chimique des analytes analysés par GC dans des produits aqueux de conversion hydrothermale du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

Des distributions différentes en nombre d'atomes de carbone peuvent être observées en fonction de la famille de réactivité. Les analytes ayant le plus faible nombre d'atomes de carbone sont les acides carboxyliques dont les principaux ont 2, 3 et 5 atomes de carbone. Avec une proportion très faible de composés à 2 carbones, les hydroxycarbonyles linéaires ont une distribution décroissante de 3 à 6 atomes de carbone alors que celle des carbonyles cycliques commence à 5 et diminue à 8 atomes de carbone, les composés possédant moins de 4 et plus de 8 atomes de carbone étant en proportions très faibles. Les furanes correspondent principalement à des composés à 5 out 6 atomes de carbone. Les analytes GC ayant un nombre d'atomes de carbone le plus important sont les composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées qui ont une distribution d'aspect gaussien de 6 à 15 atomes de carbone.

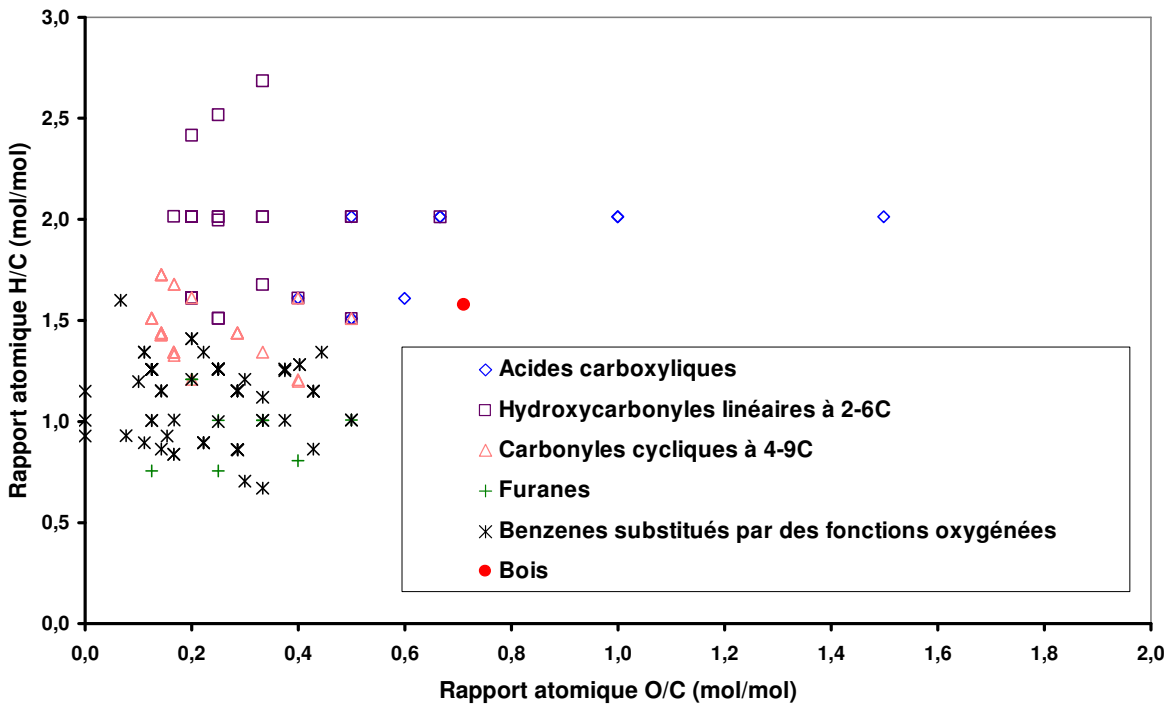


Figure D-54 : Diagramme de van Krevelen des analytes identifiés et quantifiés par GC dans la phase aqueuse de conversion du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

Le diagramme de van Krevelen des analytes GC fait apparaître pour les différentes familles chimiques des différences de compositions élémentaires. Les composés les plus riches en oxygène sont les acides carboxyliques, tous les autres composés ayant un rapport O/C plus faibles que le bois. Les composés ayant les rapports H/C les plus élevés sont les hydroxycarbonyles linéaires à 2-6 atomes de carbone. Les trois autres familles chimiques se concentrent dans une zone commune de faibles rapports H/C et O/C, les carbonyles cycliques ayant des rapports H/C globalement plus élevés que les composés benzéniques substitués et les furanes. Les furanes représentent les composés dont le H/C est le plus faible.

Quelle que soit la famille chimique considérée, les alignements de points dans le diagramme de van Krevelen correspondent principalement à des droites d'ordonnées à l'origine de 2, ce qui correspond à des alignements de composés dont le squelette carboné est incrémenté par des CH_2 (van Krevelen, 1950). Des alignements horizontaux et verticaux de points traduisent respectivement la présence de composés de différents « teneur en oxygène » et « degré d'insaturation ».

La Figure D-55 et la Figure D-56 représentent respectivement les rapports O/C et H/C en fonction des masses moléculaires des analytes GC des phases aqueuses de conversion du bois en mode batch, à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes.

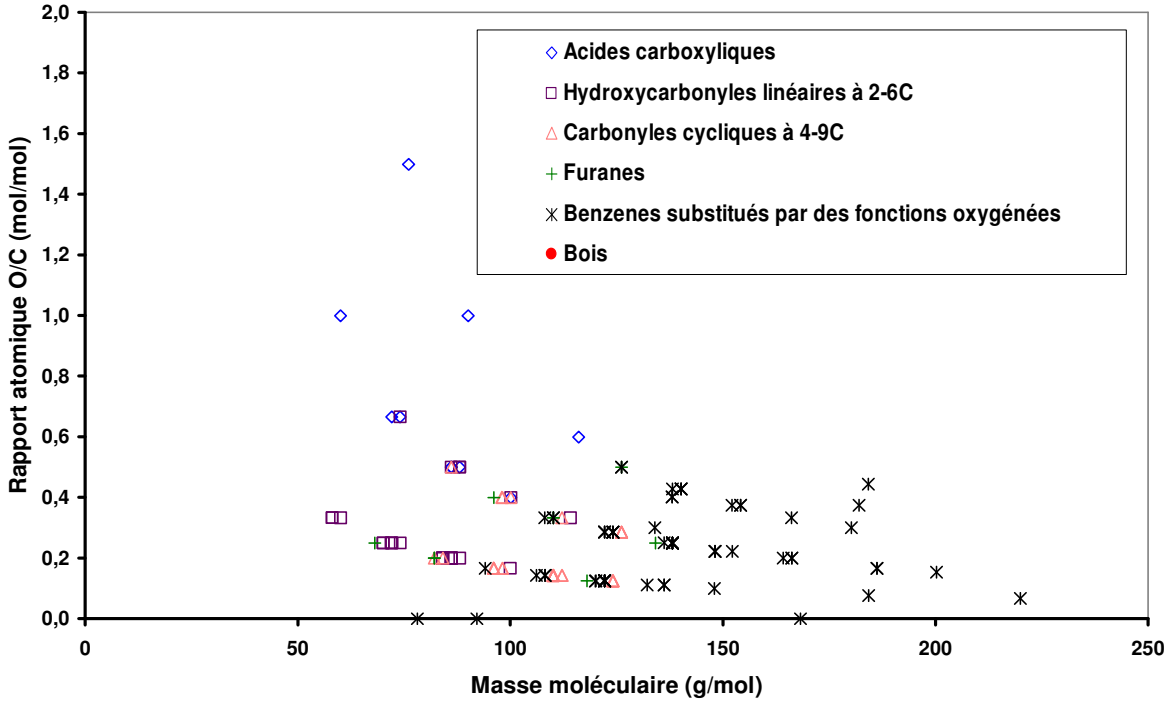


Figure D-55 : Rapport atomique O/C en fonction de la masse moléculaire des analytes identifiés par GC dans la phase aqueuse de conversion du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

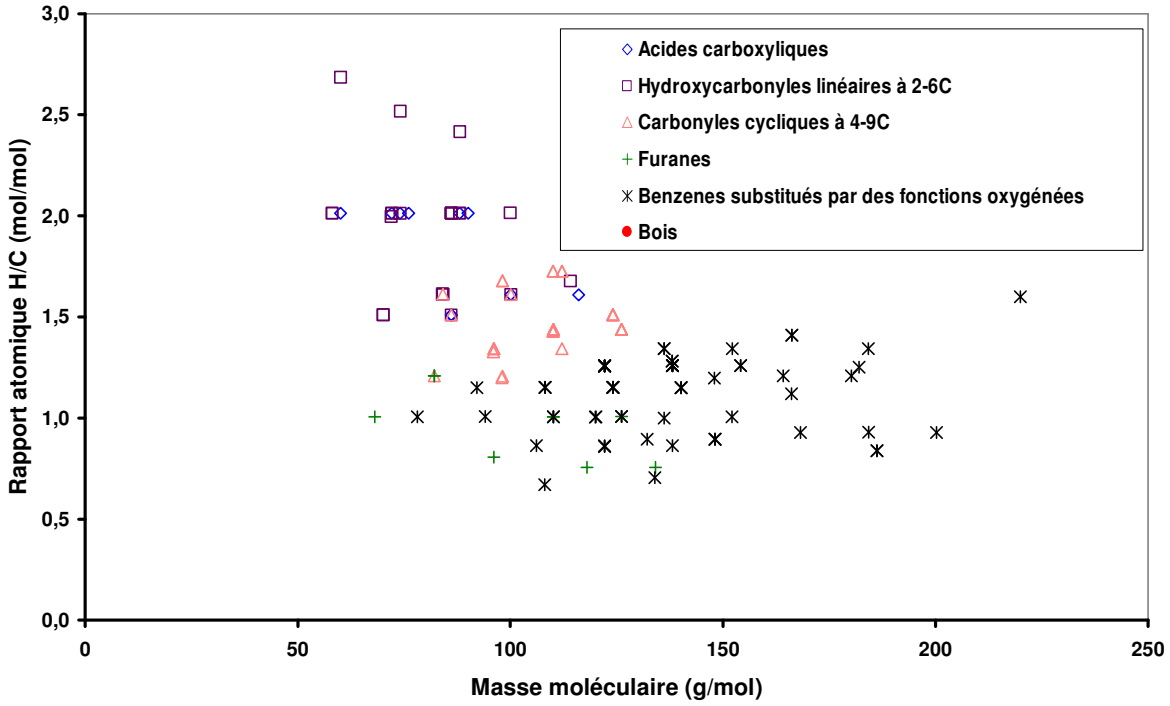


Figure D-56 : Rapport atomique H/C en fonction de la masse moléculaire des analytes identifiés par GC dans la phase aqueuse de conversion du bois (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes - essai I)

Les diagrammes montrent que les familles chimiques se répartissent dans des zones différentes. Les acides carboxyliques et les hydroxycarbonyles linéaires ont des masses moléculaires comprises approximativement entre 50 et 100 g/mol, les carbonyles cycliques et

les furanes ont des masses moléculaires comprises approximativement entre 75 et 125 g/mol alors que les composés de plus hautes masses moléculaires sont les composés aromatiques benzéniques dont les masses moléculaires s'étendent approximativement de 75 à 200 g/mol. La répartition observée est la même que dans la Figure D-53 qui montre la répartition en nombre atomes de carbone. Ainsi, l'évolution en masses moléculaires est similaire à celle en nombre d'atomes de carbone. Il est important de souligner que les analytes GC de plus hautes masses moléculaires ne dépassent pas 200 g/mol environ. Avec l'augmentation des masses moléculaires, les ratios molaires O/C et H/C des analytes GC diminuent. Dans le cas de l'évolution du ratio O/C en fonction de la masse moléculaire, les composés forment des courbes constituées de groupes de points qui sont régulièrement espacés. Les points de deux groupes voisins sont espacés de 14 g/mol ce qui correspond à la masse du groupement CH_2. Ainsi, une incrémentation de CH_2 sur les squelettes carbonés des analytes qui se traduisait sur la Figure D-54 par des alignements d'ordonnée à l'origine égale à 2 se traduit sur ce type de diagramme par ce type de courbes. Dans le cas de l'évolution du ratio H/C en fonction de la masse moléculaires, les différentes familles chimiques occupent des zones bien distinctes. Le ratio H/C peut traduire le degré d'insaturation des composés. Ce diagramme montre bien que les carbonyles linéaires et les acides carboxyliques sont moins insaturés que les carbonyles cycliques qui le sont moins que les composés aromatiques du type furanes et composés benzéniques.

Ainsi, le regroupement des produits par ces familles chimiques a deux avantages pour le schéma réactionnel. Il permet d'une part de distinguer les produits de degrés d'insaturation différents ; et d'autre part, il permet aussi de distinguer les produits en fonction de leurs masses moléculaires. Les résultats permettent de souligner que le degré d'insaturation des produits de conversion hydrothermale augmente remarquablement avec la taille des molécules.

- **Comparaison de la quantité de carbone mesurée par GC et par TOC**

La méthode GC développée au cours de ce travail de thèse permet d'apporter des informations quantitatives sur les produits éluables présents dans les effluents de conversion. Cependant, la quantité totale de produits solubilisés dans les phases aqueuses ne pouvant pas être connue, seule la quantité de carbone est déterminée par mesure du TOC. De manière à estimer la quantité de produits quantifiés par la méthode GC, la quantité de carbone contenue dans les analytes GC est comparée à la quantité de carbone totale déterminée par mesure du TOC (Figure D-57).

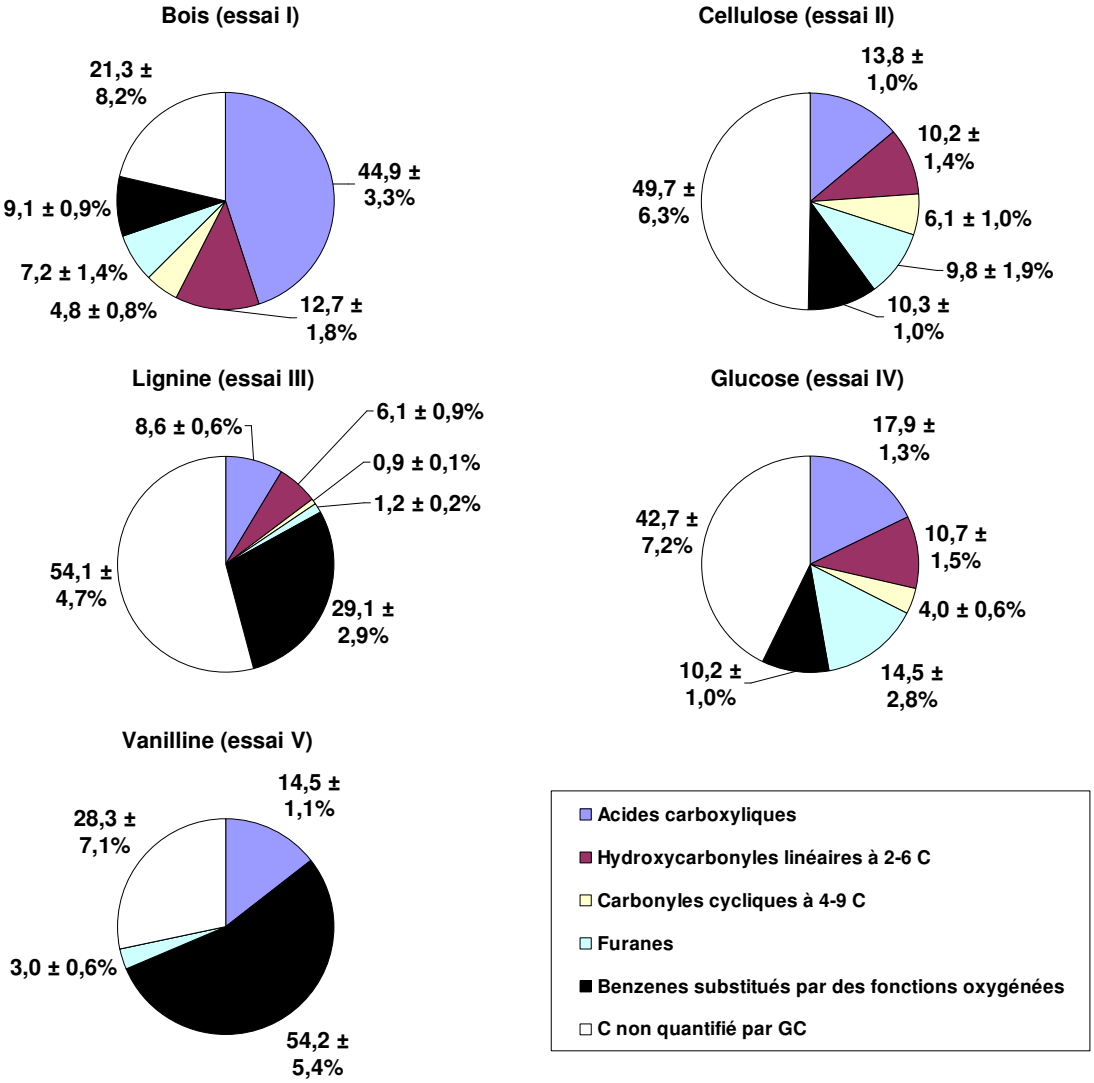


Figure D-57 : Comparaison des quantités de carbone quantifiées par GC et des quantités totales de carbone déterminées par TOC dans les phases aqueuses de conversion des lignocelluloses (batch, 370°C, 25 MPa, 30 minutes)

Les quantités de carbone non mesurées par GC représentent entre 21,3 ± 8,2 %m/m de la valeur de TOC pour la conversion du bois et 54,1 ± 4,7 %m/m pour la conversion de la lignine. Quelle que soit la lignocellulose convertie, la quantité de carbone mesurée par GC dans les phases aqueuses est plus faible que la quantité totale de carbone organique déterminée par mesure du TOC. Ainsi, la totalité des produits contenus dans les phases aqueuses ne sont pas quantifiés par la méthode GC.

La part que représente ce carbone non quantifié par GC par rapport aux quantités de carbone contenues dans les charges lignocellulosiques initiales est indiquée dans le Tableau D-15.

Tableau D-15 : Fraction du carbone initialement présent dans la charge lignocellulosique qui est quantifié par TOC dans les phases aqueuses mais non quantifié par GC

	Bois	Cellulose	Lignine	Glucose	Vanilline
% m/m	8,0 ± 3,6	23,9 ± 3,0	14,4 ± 3,1	20,8 ± 3,5	27,4 ± 4,7

La quantité de carbone quantifiée par TOC dans les phases aqueuses mais non quantifiée par GC, lorsqu'elle est normalisée par rapport à la quantité de carbone initialement contenue dans la charge lignocellulosique, représente entre 8,0 ± 3,6 %m/m du carbone initial pour la conversion du bois et 27,4 ± 4,7 %m/m pour la conversion de la vanilline.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour comprendre le fait que tout le carbone contenu dans les phases aqueuses ne soit pas caractérisé par GC :

(*i*) Parmi les causes relatives aux limites de la quantification par la méthode GC, deux hypothèses peuvent être énoncées :

- De manière à éviter l'extinction de la flamme du détecteur FID, du méthanol est ajouté dans les échantillons. Ainsi, certains composés légers comme le méthanol, l'éthanol ou l'acétaldéhyde ne peuvent pas être quantifiés par la méthode GC-FID du fait que leurs temps de rétention soient proches de celui du méthanol. Or, leur présence dans les effluents étudiés a toutefois été détectée par analyse GC-MS.

- Les composés qui n'ont pas une « volatilité » suffisante pour être éluables dans la méthode GC ne peuvent pas être détectés ni donc être quantifiés. C'est le cas par exemple des composés de hautes masses moléculaires. Les analytes de plus hautes masses moléculaires identifiés dans ce travail de thèse ont des masses moléculaires d'environ 200 g/mol. Cependant, les résultats de caractérisation des phases aqueuses en ESI+-FT-ICR/MS et en SEC ont montré l'existence de produits de masses moléculaires largement supérieures à 200 g/mol. Cependant, la méthode ESI+-FT-ICR/MS n'étant pas quantitative et la méthode SEC ne permettant pas de quantification absolue, la part des composés de hautes masses moléculaires ne peut pas être estimée par l'approche analytique développée.

(*ii*) Parmi les causes relatives aux erreurs de quantification de la méthode GC, trois hypothèses peuvent être énoncées :

- L'identification des analytes étant limitée par le contenu de la base de donnée NIST, environ 10 % de l'aire totale des chromatogrammes ne sont pas identifiés. Ainsi, le carbone contenu dans les analytes non identifiés par GC ne peut pas être connu avec précision ni être comptabilisé.

- Les principaux analytes détectés dans les échantillons de conversion hydrothermale des lignocelluloses étant très nombreux, le coefficient de réponse de chacun des composés n'a pas pu être déterminé. Ainsi, un coefficient de réponse moyen par famille chimique a été attribué pour chaque analyte sauf pour les acides carboxyliques dont la variabilité de leurs coefficients de réponse était trop importante. L'attribution d'un coefficient moyen par famille chimique peut donc contribuer à une sous-estimation de la quantité de carbone des composés analysés par GC.

- La méthode de quantification par GC n'est pas bien adaptée aux acides carboxyliques du fait qu'ils soient élués sous forme de pics chromatographiques asymétriques. Ainsi, la méthode de quantification des acides carboxyliques manque de linéarité, de sensibilité, de répétabilité et de justesse. Par conséquent, les incertitudes sur les valeurs de rendements des acides carboxyliques sont aussi difficile à estimer et peuvent être à l'origine d'une sous-estimation du carbone quantifié du fait que cette famille de composés se trouve en quantité significative dans les échantillons.

(*iii*) Parmi les causes relatives à la nature des échantillons, les phénomènes de précipitation de matière organique observés lors des évolutions dans le temps des échantillons

aqueux (Annexe n°III) peuvent expliquer une sous estimation du carbone quantifié par GC. Bien que l'analyse des échantillons aqueux par GC soit réalisée dans les heures qui suivent le déchargement de l'autoclave, le phénomène de démixtion pourrait commencer au moment de l'échantillonnage, ce qui aurait comme conséquence la perte d'une partie de la matière organique quantifiable par GC dans la solution aqueuse.

Ainsi, plusieurs hypothèses peuvent être postulées pour expliquer le fait que la quantité de carbone mesurée par GC soit plus faible que celle du carbone organique total dans les échantillons aqueux. Cependant, l'ensemble des phénomènes intervenant probablement de façon conjointe, il est difficile d'estimer la part de chacune des contributions sur la sous-estimation du carbone de l'échantillon. Un développement plus poussé des méthodes de quantification des composés en solution aqueuse serait nécessaire pour estimer l'importance de chacune de ces contributions.

III.3.c Comparaison des données analytiques issues des analyses ESI$^+$-FT-ICR/MS et GC

Les méthodes FT-ICR/MS et GC développées au cours de ce travail de thèse apportent de façon complémentaire des informations sur les espèces chimiques présentes dans les échantillons liquides de conversion hydrothermale des lignocelluloses. Alors que la spectrométrie de masse FT-ICR/MS permet de déterminer les formules brutes d'un nombre important de composés, la GC permet d'identifier et de quantifier les structures chimiques de la fraction éluable des produits. Il a été montré combien le diagramme de van Krevelen pouvait être un outil graphique pertinent pour visualiser la diversité chimique des produits. De manière à confronter les données analytiques provenant des deux méthodes, les diagrammes de van Krevelen obtenus pour la phase aqueuse de conversion du bois peuvent être comparés (Figure D-48 et Figure D-54).

Il apparaît que le diagramme issu de l'analyse GC possède évidemment moins de points que celui provenant de l'analyse FT-ICR/MS. Les formules brutes détectées de façon commune par les deux méthodes sont recensées dans le Tableau D-16. Cependant, le diagramme issu de l'analyse GC a l'avantage de différentier les zones correspondant aux différentes familles de réactivités. Il apparait que les hydroxycarbonyles linéaires à 2 à 6 carbones ainsi que les acides carboxyliques se trouvant dans la zone de coordonnées O/C [0,1-0,7] et H/C [2-3] ne se trouvent pas sur le diagramme provenant de l'analyse FT-ICR/MS. Cette observation peut être mise en relation avec le fait que le détecteur FT-ICR/MS détecte difficilement les composés de masses moléculaires inférieures à environ 100 g/mol (Annexe n°II) (Figure D-53). Ainsi, les composés détectés de façon commune entre les deux méthodes correspondent à la fraction comprise approximativement entre 100 et 200 g/mol. Cette fraction commune se trouvent dans la zone de coordonnées O/C [0-0,5] et H/C [0,7-1,5] et correspond principalement aux composés des familles des carbonyles cycliques à de 4 à 9 carbone, des furanes et des composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées. Les coordonnées de cette zone dans le diagramme de van Krevelen sont cohérentes avec les coordonnées des zones des composés aromatiques condensées et substituées des charbons et lignines (Figure D-49).

Tableau D-16 : Formules brutes déterminées de façon commune entre les composés détectés par ESI$^+$-FT-ICR/MS et les analytes de la méthode GC

Masse mesurée de l'ion $[M+H]^+$ par la méthode FT-ICR/MS	Composition élémentaire déterminée de manière commune par le FT-ICR/MS et GC			Analytes identifiés par la méthode GC
	C	H	O	
96,0570	6	8	1	methylcyclopentènone, cyclohexenone
108,0206	6	4	2	benzoquinone
108,0570	7	8	1	crésol
110,0362	6	6	2	benzènediol, hydroquinone, 5-méthylfurfural, acétylfurane,
110,0726	7	10	1	diméthylcyclopentènone, méthylcyclohéxènone, éthylcyclopentènone
112,0519	6	8	2	méthylcyclopentanedione
114,0676	6	10	2	2,5-hexanedione
120,0570	8	8	1	benzenacétaldéhyde, dihydrobenzofurane
122,0362	7	6	2	hydroxybenzaldéhyde, salicylaldéhyde
122,0726	8	10	1	diméthylphénol, éthylphénol
124,0519	7	8	2	méthylbenzènediol, méthoxyphénol
124,0883	8	12	1	triméthylcyclopentènone
126,0312	6	6	3	benzènetriol, 5-hydroxyméthylfurfural
126,0675	7	10	2	diméthylcyclopentanedione, éthylcyclopentanedione
132,0571	9	8	1	dihydroindanone
136,0519	8	8	2	hydroxyphényléthanone
136,0883	9	12	1	triméthylphénol, éthylméthylphénol
138,0311	7	6	3	dihydroxybenzaldéhyde
138,0675	8	10	2	diméthylbenzènediol, éthylbenzènediol
140,0468	7	8	3	méthylbenzènetriol, méthoxybenzènediol
148,0518	9	8	2	hydroxyméthylbenzofurane
148,0883	10	12	1	benzylacétone
152,0468	8	8	3	hydroxyméthoxybenzaldéhyde
152,0832	9	12	2	éthylméthoxyphénol
154,0625	8	10	3	diméthoxyphénol
164,0832	10	12	2	isoeugénol
166,0625	9	10	3	hydroxyméthoxyphényléthanone
166,0989	10	14	2	méthoxypropylphénol
180,0782	10	12	3	hydroxyméthoxyphénylpropanone
182,0574	9	10	4	hydroxydiméthoxybenzaldéhyde
184,0732	9	12	4	triméthoxyphénol
186,0675	12	10	2	biphénol
200,0832	13	12	2	benzylhydroquinone

III.3.d Conclusion sur la caractérisation structurale des produits en solution

La méthode ESI$^+$-FT-ICR/MS développée pour l'approche analytique permet de déterminer les formules brutes de composés contenus dans les échantillons liquides. De manière à pallier le manque d'informations sur les structures moléculaires et leurs quantités, une méthode GC a aussi été développée. Cependant, la méthode GC s'avère limitée aux

composés de masse moléculaires inférieures à 200 g/mol. Bien que la GC n'offre qu'une vision partielle de la composition chimique des effluents de conversion hydrothermale qui représente environ 50 à 75 %m/m du carbone contenu dans les phases aqueuses de conversion. Cette méthode permet de mettre en avant la grande diversité chimique des analytes caractérisés. Une approche simplificatrice a donc dû être mise en place pour l'exploitation des données analytiques afin d'étudier la réactivité de la biomasse lignocellulosique. Le diagramme de van Krevelen est un outil permettant de visualiser les caractéristiques chimiques d'un nombre important de composés. En plus de l'aspect quantitatif, la complémentarité de la GC avec la spectrométrie de masse FT-ICR réside aussi dans le fait qu'elle permet une identification structurale. Ainsi, elle a permis d'identifier les zones dans le digramme de van Krevelen correspondant à différentes familles chimiques. Ces familles de réactivité diffèrent au niveau de (*i*) la masse moléculaire des produits de conversion (ou nombre de C), de (ii) leur teneur en oxygène (ou ratio O/C) et (*iii*) leur « degré d'insaturation » (ratio H/C). Ces caractéristiques chimiques disponibles sur les produits de conversion par notre approche multi-techniques sont des données importantes qui seront utilisées pour l'étude de la réactivité des macromolécules constitutives de la lignocellulose comme nous le verrons dans le chapitre IV.

III.4 Caractérisation des produits solides

L'approche analytique de ce travail de thèse permet de caractériser les produits de conversion se trouvant à l'état solide par analyses élémentaires et par RMN en phase solide.

III.4.a Analyses élémentaires des produits solides

La Figure D-58 présente les compositions élémentaires des différentes charges modèles et lignocellulosiques et de leurs produits hydroinsolubles sous forme d'un diagramme de van Krevelen.

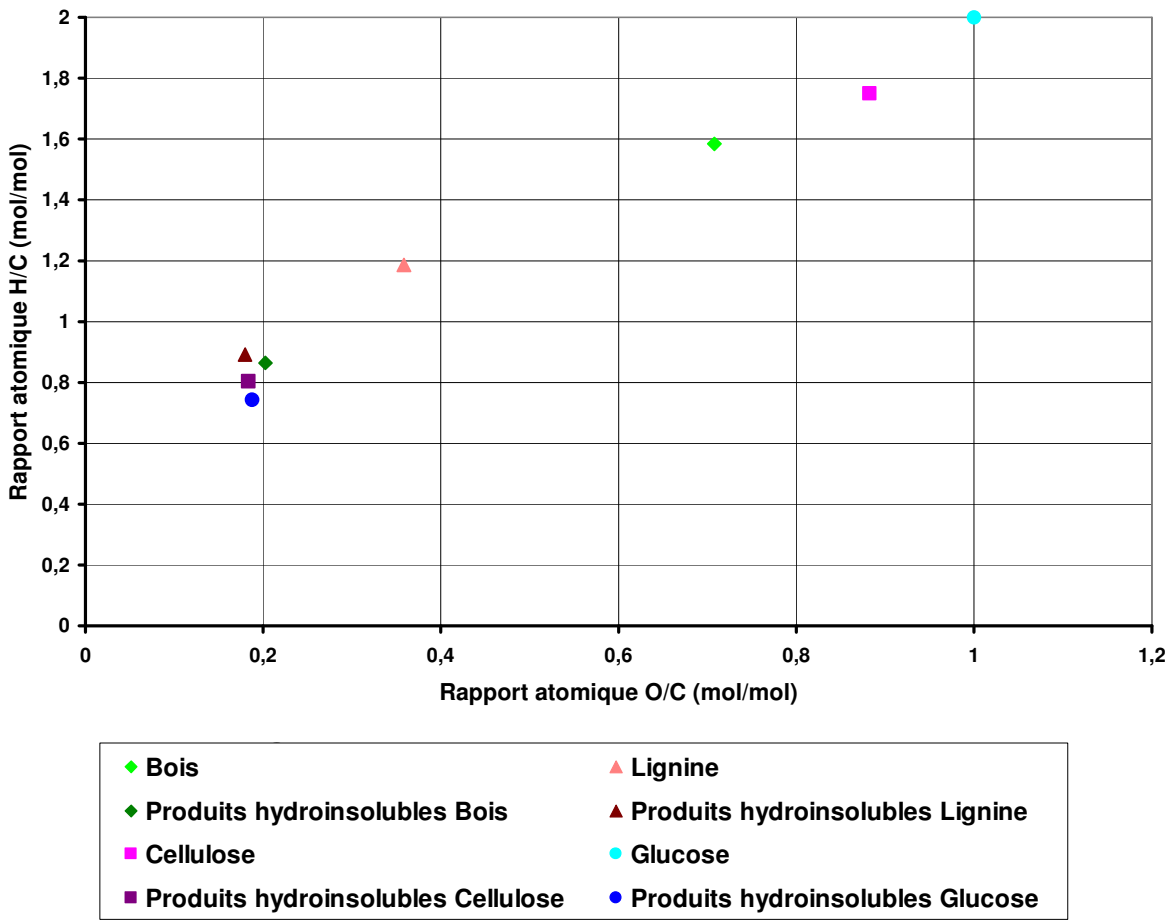


Figure D-58 : Diagramme de van Krevelen des compositions élémentaires des charges lignocellulosiques et de leurs produits hydroinsolubles de conversion en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

Le diagramme de la Figure D-58 montre que les charges étudiées ont des compositions élémentaires variées. Au contraire, l'ensemble des produits hydroinsolubles de conversion ont tous des compositions élémentaires moyennes relativement semblables (ratios H/C et O/C d'environ 0,75 et 0,2 respectivement) qui s'avèrent être moins oxygénées et hydrogénées que celles de l'ensemble des charges lignocellulosiques. Ces coordonnées dans le diagramme de van Krevelen correspondent à celles des composés aromatiques condensés que l'on rencontre dans les charbons (Figure D-49).

III.4.b Caractérisation des produits solides par Echo-MAS ^{13}C RMN

La spectroscopie RMN du carbone C^{13} permet d'étudier les environnements chimiques des différents carbones. La méthode Echo-MAS dont le principe est décrit dans l'Annexe n°II a été choisie pour la caractérisation des produits hydroinsolubles car elle permet l'analyse de composés à l'état solide, les produits hydroinsolubles n'étant pas totalement solubles dans les solvants organiques testés. La Figure D-59 présente, à titre d'exemple, le spectre Echo-MAS ^{13}C RMN du bois et de ses produits hydroinsolubles de conversion.

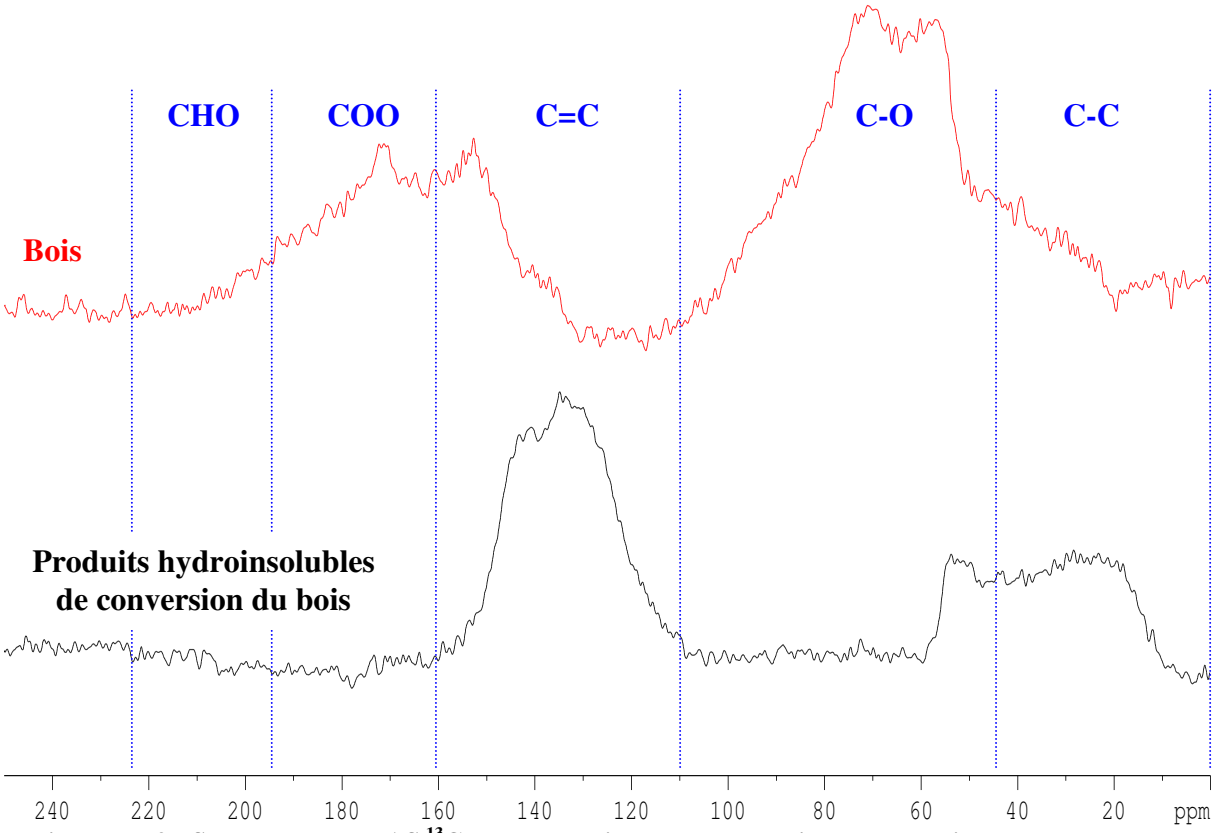


Figure D-59 : Spectres Echo-MAS ^{13}C RMN du bois et de ses produits de conversion obtenus en mode batch à 370°C, 25 MPa et 30 minutes

L'attribution des déplacements chimiques aux différents environnements chimiques des carbones de l'échantillon peut se faire d'après les études de la littérature réalisées sur les différentes lignocelluloses et leurs résidus issus de différents traitements chimiques et thermiques (Bardet et al., 2009; Okino et al., 2008; Sievers et al., 2009; Wikberg and Liisa Maunu, 2004). 5 zones de déplacements chimiques peuvent être distingués :

- **La zone comprise entre 0 et 45 ppm** correspond à des carbones saturés non liés à des hétéroatomes. Dans le spectre du bois, les signaux de cette zone sont principalement attribués aux groupements acétyles de l'hémicellulose.

- **La zone comprise entre 45 et 110 ppm** correspond à des carbones saturés mais déblindés du fait d'une liaison directe avec un hétéroatome électronégatif comme l'oxygène. Dans le spectre du bois, les signaux de cette zone sont principalement attribués aux carbohydrates et aux méthoxyles de la lignine ; soit à 56 ppm : carbone terminal du groupement méthoxyle de la lignine ; entre 63 et 73 ppm : carbones n° 2, 3, 5 et 6 des oses ; entre 82 et 89 ppm : carbones n° 4 de oses et à 109 ppm : carbone n° 1 (nomenclature décrite dans la Figure A-4 du Chapitre A).

- **La zone comprise entre 110 et 225 ppm** correspond à des carbones insaturés. Les signaux compris entre 110 et 160 ppm correspond à des doubles liaisons entre atomes de carbone. Dans le spectre du bois, les raies de cette zone de carbones oléfiniques sont principalement attribuées aux carbones des unités phénoliques de la lignine ; soit entre 110 et 127 ppm : carbones non substitués des cycles aromatiques de la lignine ; entre 127 et 142 ppm : carbones alkylés des cycles aromatiques de la lignine et entre 142 et 160 ppm : carbones hydroxylés et méthoxylés des cycles aromatiques de la lignine.

- **La zone comprise entre 160 et 195 ppm** correspond aux carbones des groupements acides carboxyliques et esters. Dans le spectre du bois, les signaux de cette zone sont principalement attribués aux acides et aux liaisons esters dans lesquelles est engagée l'hémicellulose.

- **La zone comprise entre 195 et 225 ppm** correspond aux carbones des groupements carbonyles. Dans le spectre du bois, les signaux de cette zone sont principalement attribués aux extrémités réductrices des polysaccharides.

La comparaison entre le spectre RMN du bois et celui des produits hydroinsolubles met en évidence une diminution significative des signaux correspondant aux carbones saturés et carbones insaturés liés à des atomes d'oxygène. Ne figurent sur le spectre des produits pratiquement plus que des signaux correspondant aux liaisons entre atomes de carbone dont les liaisons insaturées seraient les plus abondantes. Ces évolutions des structures carbonées après le traitement hydrothermal sont cohérentes avec l'évolution dans le diagramme de van Krevelen qui montre une diminution de la quantité d'oxygène dans les produits et un caractère aromatique de ces derniers.

IV Apport de l'approche analytique multi-technique

Les produits de conversion hydrothermale de biomasse et de lignocelluloses modèles se répartissent en trois phases : une phase gazeuse, une phase aqueuse et une phase condensée hydroinsoluble dont une partie se solubilise dans le méthanol (Figure C-2 du Chapitre C). Les produits de conversion ayant des propriétés de solubilité différentes, les mêmes techniques analytiques ne peuvent pas s'appliquer à l'ensemble des produits. La caractérisation de l'ensemble des produits de conversion nécessite par conséquent l'emploi de plusieurs techniques analytiques. Ainsi, le même niveau de caractérisation n'est pas accessible pour toutes les fractions des effluents étudiés. Par conséquent, développer une approche analytique permettant de caractériser les produits de conversion dans leur ensemble par combinaison de techniques analytiques complémentaires a été une étape clef de ce travail de thèse.

IV.1 Détermination des rendements de conversion

Pour estimer la répartition des produits de conversion dans les différentes phases, les quantités de carbone de celles-ci ont été déterminées. Les produits gazeux sont quantifiés individuellement par GC donnant ainsi accès à la quantité de carbone correspondante. La mesure du TOC permet de déterminer la quantité de carbone globale contenue dans la phase aqueuse alors que celle des produits hydroinsolubles est déterminée par leurs analyses élémentaires. De plus, une méthode GC a été développée de façon à permettre la quantification de la fraction éluables des produits se trouvant en solution. L'identification structurale des analytes a permis leur regroupement en familles chimiques et la détermination de leur teneur en carbone.

La Figure D-60 présente les rendements carbone obtenus au cours des conversions hydrothermales des différentes charges étudiées pour cette étude.

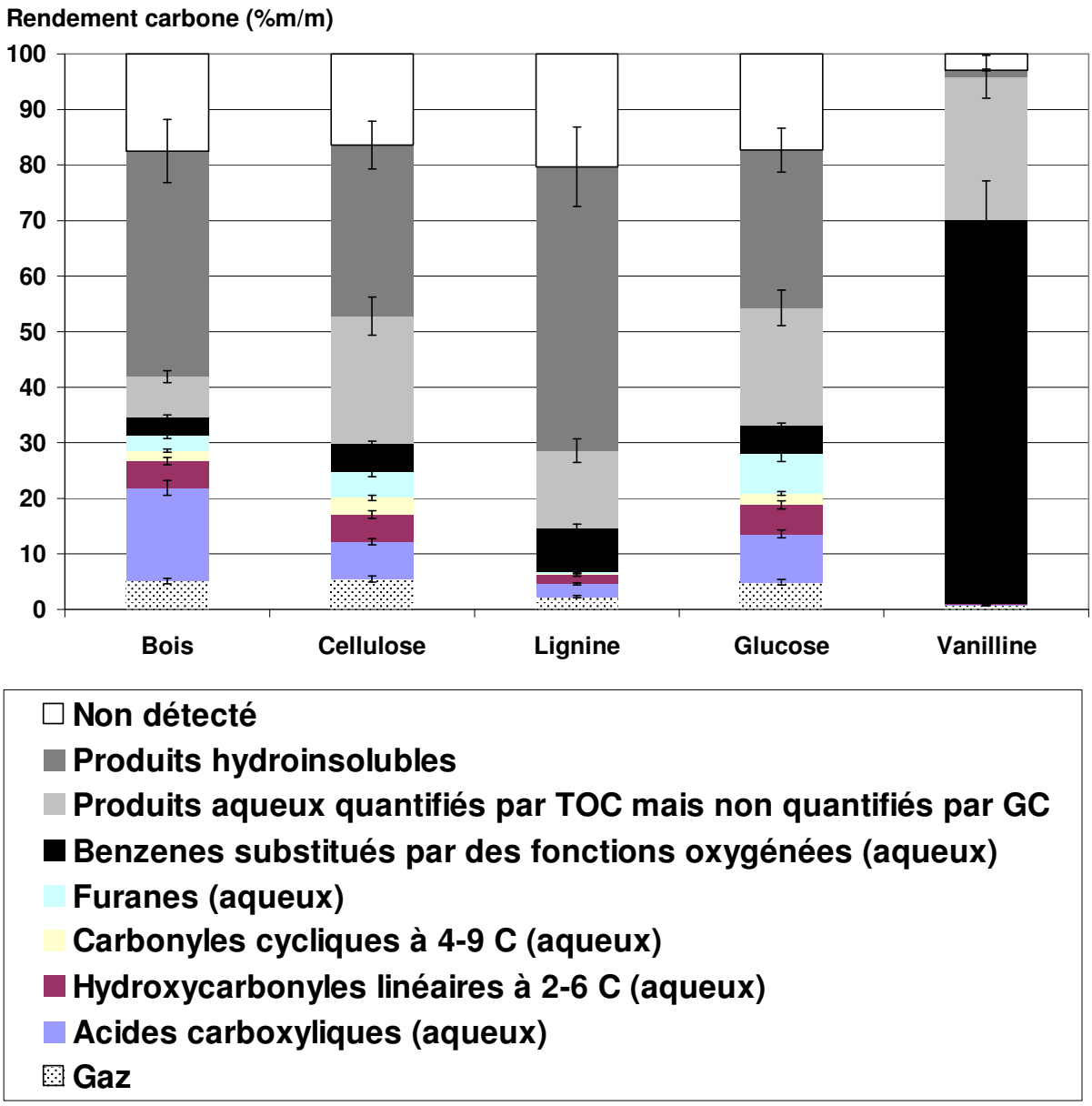


Figure D-60 : Rendement carbone des différents produits quantifiés au cours des conversions hydrothermales des lignocelluloses en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

Les bilans carbone estimés à environ 80 ± 10 %m/m sont considérés comme satisfaisants pour estimer la répartitions des produits dans les différentes phases, la perte de matière correspondante pouvant être principalement attribuée à des composés hydroinsolubles restant sur les parois de l'autoclave et qui n'ont donc pas pu être récupérés. La comparaison de la quantité de carbone contenue dans les analytes GC avec la mesure du TOC de la phase aqueuse montre que approximativement 8 à 27 %m/m du carbone initialement présent dans la charge lignocellulosique ne sont pas quantifiés par GC. Cette différence peut avoir différentes origines comme décrit dans la partie III.3.b de ce chapitre.

IV.2 Analyse détaillée des produits de conversion

De manière à étudier la réactivité des lignocelluloses, une attention particulière a été portée sur la détermination des masses moléculaires et les structures chimiques car ces données permettent d'étudier les transformations chimiques subies par les charges lignocellulosiques au cours du traitement hydrothermal.

L'originalité de l'approche analytique développée au cours de cette thèse provient de l'utilisation pour la première fois à notre connaissance d'une méthode FT-ICR/MS pour caractériser les produits de conversion hydrothermale de la biomasse lignocellulosique. La particularité de cette technique réside dans sa très haute résolution qui lui permet de distinguer des ions isobariques et de mesurer leurs masses exactes avec une incertitude de l'ordre de la centaine de ppm. Ainsi la méthode permet de distinguer individuellement les ions provenant de composés qui forment un mélange complexe sans nécessiter une séparation au préalable. Par cette méthode, les masses moléculaires de composés contenus dans l'échantillon ainsi que leurs formules brutes peuvent être déterminées. Ainsi, cette méthode de spectrométrie de masse apporte en plus de la mesure de masse une dimension chimique à la caractérisation. Cependant, la forte sensibilité des coefficients de réponse vis-à-vis de la nature chimique des composés ne permet pas à partir des spectres de masse la détermination les distributions en masses moléculaires ni de quantifier les différents types de produits. Par conséquent, une méthode de chromatographie SEC avec une détection par UV a aussi été développée de manière à avoir une information sur la répartition des composés en fonction des masses moléculaires. Une bonne correspondance entre les deux techniques a été observée pour les ordres de grandeurs des masses moléculaires ainsi que la répartition des produits dans les phases aqueuses et organiques.

La caractérisation des produits montre que l'une des principales différences entre les phases aqueuses et des phases organiques provient des masses moléculaires des composés qui les constituent. En effet, les produits solubles dans l'eau ont des masses de l'ordre de quelques centaines de g/mol alors que les produits hydroinsolubles ont des masses moléculaires pouvant aller jusqu'à l'ordre du millier de g/mol. Les analyses SEC montrent qu'une partie significative des produits de la phase aqueuse et de la phase hydroinsoluble ont des gammes de masses moléculaires communes mais que les produits aqueux sont principalement de faibles masses moléculaires à la différence des produits hydroinsolubles. Des composés de masses moléculaires intermédiaires qui ont une solubilité partielle dans l'eau se répartiraient entre les deux phases. Ainsi, la différenciation entre les produits aqueux et les produits hydroinsolubles proviendrait d'un phénomène physique de solubilité dans l'eau lié principalement aux masses moléculaires et dans une moindre mesure aux fonctions chimiques des composés. Par conséquent, pour l'étude de réactivité, les composés hydroinsolubles dans les conditions ambiantes pourront être assimilés à des composés de plus hautes masses moléculaires que les produits aqueux.

La formule brute d'un composé est une caractéristique intéressante car elle permet de connaître sa composition en hétéroatomes ainsi que son degré d'insaturation. Cependant, les caractéristiques les plus pertinentes pour une étude de réactivité sont les structures chimiques. Pour les produits gazeux, cette information est accessible par GC. Pour les produits solubilisés, l'utilisation de méthodes chromatographiques permet une distinction moléculaire mais reste limitée aux composés éluables. En revanche, pour les composés à l'état solide, leur caractérisation est souvent limitée aux méthodes spectroscopiques qui apportent généralement des informations moyennes sur l'échantillon. La méthode GC permet de se focaliser uniquement sur les composés éluables, c'est-à-dire dans notre cas de composés solubles dans

l'eau ou le méthanol et de masse moléculaire inférieure à environ 200 g/mol. Plus de 150 analytes rencontrés dans les phases aqueuses de conversion hydrothermale des lignocelluloses ont été identifiés par GC-MS parmi lesquels 82 composés dont la structure a été validée par ajout dosé du composé pur dans l'échantillon. L'ensemble des analytes ont différentes combinaisons de groupements chimiques oxygénés comme les fonctions hydroxyles, méthoxyles, carbonyles, acides carboxyliques ainsi que des structures saturées, insaturées et aromatiques. Environ 10% de l'aire des chromatogrammes GC-FID correspondent à des analytes inconnus qui appartiennent principalement dans la zone d'élution des composés benzéniques de plus hautes masses moléculaires. Ainsi, les analytes inconnus seraient principalement des composés aromatiques fortement substitués.

Dans le cadre de l'exploitation des données expérimentales, le diagramme de van Krevelen est un outil intéressant car il permet de visualiser sur un même graphique des caractéristiques chimiques propres aux composés. Ainsi, des différences chimiques entre les produits peuvent être observées d'après leur alignement dans le diagramme. De plus, il a été montré que les différentes familles de réactivités caractérisées par GC apparaissent dans des régions spécifiques du diagramme qui correspondent à des teneurs en oxygène et à degrés d'insaturation différents.

En ce qui concerne la caractérisation chimique des produits hydroinsolubles à l'état solide, les informations obtenues correspondent à des données moyennes c'est-à-dire la composition élémentaire globale ainsi que la proportion des différents types de carbone déterminée par Echo-MAS ^{13}C RMN. Les résultats montrent que les conversions hydrothermales sont à l'origine de la formation de composés hydroinsolubles moins oxygénés et plus insaturés que les composés modèles ou que les charges lignocelluloses initiales.

V Perspectives d'amélioration de l'approche analytique

Pour étudier la réactivité de la biomasse lignocellulose, une approche analytique a été développée pour la caractérisation des produits de conversion hydrothermale. Le challenge analytique se trouvait dans la combinaison de plusieurs techniques analytiques complémentaires de manière à caractériser les masses moléculaires et les structures chimiques de l'ensemble des composés. Néanmoins, deux axes d'amélioration peuvent ressortir : la quantification des espèces en solution aqueuse et la caractérisation structurale des composés de hautes masses moléculaires.

V.1 Quantification des espèces en solution aqueuse

Il a été montré que 20 à 50 %m/m du carbone organique quantifié par le TOC dans l'ensemble des phases aqueuses n'est pas quantifié par GC. Plusieurs causes pouvant expliquer la différence observée ont été identifiées (III.3.b). Ainsi, plusieurs hypothèses inhérentes à la méthode GC ont été avancées. Cependant, les contributions de chacun des phénomènes sur les valeurs de quantification n'ont pas pu être estimées avec précision. Certaines pistes peuvent être proposées de manière à identifier quels phénomènes contribuent de façon significative à la différence de quantification du carbone dans les phases aqueuses :

(*i*) De manière à déterminer la quantité représentée par les composés ayant un temps de rétention inférieur à celui du méthanol rajouté dans l'échantillon, une méthode de quantification par GC-MS pourrait être envisagée ainsi que de la GC headspace. Elle aurait

l'avantage de ne pas nécessiter l'ajout de méthanol ce qui permettrait de pourvoir quantifier la fraction produite au cours des conversions ;

(*ii*) L'élution des analytes dans notre méthode étant limitée principalement par la « volatilité » des composés, donc par leur masse moléculaire, des méthodes analytiques quantitatives adaptées aux composées de hautes masses moléculaires comme la GC haute température, la GCxGC, l'HPLC ou la RMN DOSY pourraient permettre de quantifier des composés non détectés par la méthode GC développée dans ce travail de thèse ;

(*iii*) De manière à augmenter la justesse de la méthode de quantification par GC, un développement plus poussé serait nécessaire : d'une part l'identification des analytes inconnus pourrait être envisagée par exploitation des spectres de masse de fragmentation des pics chromatographiques inconnus et d'autre part les coefficients de réponse pourraient être déterminés soit par une approche expérimentale mettant en œuvre des gammes étalon de composés purs, soit par une approche théorique qui permet de les estimer par exemple à partir des propriétés physicochimiques (Katritzky et al., 1994). En ce qui concerne la quantification des acides carboxyliques, d'autres méthodes chromatographiques mieux adaptées à la quantification de ces composés comme par exemple l'HPLC d'exclusion d'ion ou la chromatographie ionique pourraient être envisagées ;

(*iv*) De manière à limiter la précipitation de la matière organique dans les échantillons aqueux, le processus de fractionnement des effluents pourrait être modifié en utilisant par exemple des solvants organiques. Cependant, contraint par les effets de dilution, le protocole de conversion devra aussi être modifié de façon à travailler avec des concentrations plus importantes. Part conséquent, optimiser l'échantillonnage est un problème complexe car il est influencé par les conditions de réaction en unité pilote et il influence l'approche analytique utilisée sur les échantillons ainsi que les méthodes employées.

V.2 Caractérisation structurale des composés de hautes masses moléculaires

Les produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses forment un mélange très polydisperse en terme de masses moléculaires même pour des composés initiaux « simples » comme le glucose. Bien que la présence de composés de hautes masses moléculaires ait été suggérée par différents auteurs dans les échantillons de conversion, leur caractérisation structurale a rarement fait l'objet d'études publiées. L'apport de la spectrométrie de masse FT-ICR/MS dans l'approche analytique développée a permis d'obtenir des informations inédites sur ces espèces. Cependant, la caractérisation structurale de ces composés de hautes masses moléculaires devrait être améliorée de manière à mieux prévoir leurs propriétés physicochimiques ainsi que mieux comprendre les voies réactionnelles à l'origine de leurs formations au cours des conversions hydrothermales.

Des essais d'analyse des composés de hautes masses moléculaires ont été réalisés en GCxGC et en HPLC-MS mais le développement de ces méthodes doit encore être poursuivi. D'autres approches pourraient être envisagées comme par exemple des combinaisons off-line de techniques séparatives préparatives comme la SEC ou la nano-filtration avec des techniques spectroscopiques et spectrométriques de caractérisation structurale.

VI Conclusion

L'approche analytique multi-techniques présentée dans ce chapitre a été développée spécifiquement dans cette thèse pour caractériser des mélanges complexes de produits de conversion hydrothermale de composés lignocellulosiques. L'objectif de ce développement était de combiner des techniques analytiques complémentaires de manière à obtenir une analyse détaillée et une quantification des produits de conversion couvrant le plus possible l'ensemble de leur importante diversité en fonctions chimiques et en masses moléculaires. Pour juger des apports et des limites de cette approche analytique, celle-ci a été appliquée à quelques échantillons judicieusement choisis qui couvrent la diversité des charges lignocellulosiques étudiées dans la thèse (biomasse réelle, composés glucidiques et phénoliques) et qui ont été obtenus pour des conditions de réaction identiques (mode batch, 370°C, 25 MPa et 30 minutes). Ainsi, les apports de notre approche multi-techniques ont été décrits et des améliorations ont pu être proposées.

L'approche analytique développée combine des techniques d'analyses élémentaires, de spectrométrie de masse FT-ICR/MS, de chromatographies SEC, GC et HPLC ainsi que de spectroscopie Echo-MAS ^{13}C RMN. Dès lors, cette approche nous permet la réalisation de bilans carbone et l'estimation de la répartition des produits dans les différentes phases mais également la détermination des masses moléculaires et des formules brutes de composés en solution ainsi que la comparaison des distributions en masses moléculaires des produits en solution. Cette approche rend également possible l'identification et la quantification des produits gazeux et de celles des composés en solution de masses moléculaires inférieures à 200 g/mol, de même que la quantification des oses résiduels et l'étude de l'évolution des liaisons covalentes du carbone dans les solides.

Par rapport aux données de la littérature, l'approche analytique développée au cours de cette thèse permet d'apporter des éléments nouveaux sur les caractéristiques physico-chimiques des composés de hautes masses moléculaires et ainsi d'étudier leurs mécanismes de formation. Cependant, bien que mettant en oeuvre des techniques complémentaires les unes des autres, notre approche analytique ne permet pas de quantifier la totalité des produits aqueux et hydroinsolubles sur l'ensemble de la gamme des masses moléculaires. Pour permettre cela, le développement analytique pourra par la suite être complété à l'aide de techniques pluri-dimensionnelles off- ou on-line.

Toutefois, l'objectif de cette thèse n'étant pas de développer des méthodes analytiques pour caractériser l'ensemble des produits de conversion avec un détail moléculaire, l'approche analytique mise en œuvre ici apparaît comme satisfaisante pour une première étude de réactivité. Nous allons ainsi pouvoir appliquer dans le chapitre E suivant cette démarche efficace et pertinente à l'étude de la réactivité de la biomasse lignocellulosique et de composés modèles représentatifs en conversion hydrothermale.

VII Références

1. Bardet M., Gerbaud G., Giffard M., Doan C., Hediger S., and Pape L. L., **2009.** 13C high-resolution solid-state NMR for structural elucidation of archaeological woods. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 55, 199-214.

2. Katritzky A. R., Ignatchenko E. S., Barcock R. A., Lobanov V. S., and Karelson M., **1994.** Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Qualitative Structure-Property Relationships Treatment. Analytical Chemistry 66, 1799-1807.

3. Kim S., Kramer R. W., and Hatcher P. G., **2003.** Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the Van Krevelen Diagram. Analytical Chemistry 75, 5336-5344.

4. Marshall A. G., Hendrickson C. L., and Jackson G. S., **1998.** Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A primer. Mass Spectrometry Reviews 17, 1-35.

5. Okino E. Y. A., Santana M. A. E., Resck I. S., Alves M. V., Falcomer V. A. S., Cunha J. B. M., and Santos P. H., **2008.** Liquid chromatography and solid state CP/MAS 13C NMR techniques for chemical compound characterizations of cypress wood Cupressus glauca Lam. exposed to brown- and white-rot fungi. Carbohydrate Polymers 73, 164-172.

6. Sievers C., Marzialetti T., Hoskins T. J. C., Valenzuela Olarte M. B., Agrawal P. K., and Jones C. W., **2009.** Quantitative solid state NMR analysis of residues from acid hydrolysis of loblolly pine wood. Bioresource Technology 100, 4758-4765.

7. van Krevelen D. W., **1950.** Graphical statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. Fuel 29, 269-284.

8. Visser S. A., **1983.** Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of aquatic humic material. Environmental Science & Technology 17, 412-417.

9. Wikberg H. and Liisa Maunu S., **2004.** Characterisation of thermally modified hard- and softwoods by 13C CPMAS NMR. Carbohydrate Polymers 58, 461-466.

E. RÉACTIVITÉ DES CONSTITUANTS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE EN MILIEU HYDROTHERMAL

I INTRODUCTION 152

II ÉCHANTILLONS CHOISIS 152

II.1 CHARGES LIGNOCELLULOSIQUES MODÈLES 152
II.2 CONDITIONS OPÉRATOIRES DE CONVERSION HYDROTHERMALE 153

III ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS LIGNEUX 154

III.1 CONVERSION DES MONO- ET DIMÈRES PHÉNOLIQUES 154
III.1.a Bilans de conversion 154
III.1.b Taux de conversion 155
III.1.c Réactivité de la vanilline 156
III.1.d Réactivité de la monobenzone 160
III.1.e Conclusion sur la réactivité des composés phénoliques modèles 169
III.2 RÉACTIVITÉ EN CONVERSION HYDROTHERMALE DE LA LIGNINE 170
III.2.a Rendements carbone de conversion à différents temps de conversion et températures 170
III.2.b Caractérisation des produits hydroinsolubles issus des conversions de lignine 172
III.2.c Caractérisation des produits aqueux issus des conversions de lignine 175
III.3 DISCUSSION SUR LE SCHÉMA RÉACTIONNEL DE CONVERSION HYDROTHERMALE DE LA LIGNINE 181
III.4 CONCLUSION SUR LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS LIGNEUX 184

IV ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ DES GLUCIDES 185

IV.1 RÉACTIVITÉ DES GLUCIDES POLY- ET MONOMÉRIQUES 186
IV.2 PRODUITS DE CONVERSION DES OSES GLUCOSE ET XYLOSE 187
IV.2.a Différence de réactivité du glucose et du xylose 188
IV.2.b Influence des modes de conversion batch et injection 197
IV.2.c Influence de la température et du temps de séjour sur les produits du glucose 198
IV.3 DISCUSSION SUR LES RÉACTIONS QUI SE PRODUISENT AU COURS DE LA CONVERSION HYDROTHERMALE DES GLUCIDES 204
IV.3.a Hydrolyse des liaisons osidiques 204
IV.3.b Fragmentation des squelettes carbonés et évolution des fragments 205
IV.3.c Déshydratation et aromatisation des produits 206
IV.3.d Réactions de condensation et cyclisation des produits de conversion 209
IV.4 SCHÉMA RÉACTIONNEL DE CONVERSION HYDROTHERMALE DES COMPOSÉS GLUCIDIQUES 215
IV.5 CONCLUSION SUR LA RÉACTIVITÉ DES GLUCIDES 217

V CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LES SCHÉMAS RÉACTIONNELS DES COMPOSÉS GLUCIDIQUES ET LIGNEUX EN CONVERSION HYDROTHERMALE 218

VI RÉFÉRENCES 220

I Introduction

Les connaissances sur les voies réactionnelles de transformation de la biomasse lignocellulosique en conversion hydrothermale sont développées à partir des données analytiques disponibles sur les produits de réaction, décrites dans le chapitre D. Ce présent chapitre a pour objectif maintenant de présenter et de discuter les résultats obtenus lors de l'étude de réactivité des composés lignocellulosique en conversion hydrothermale.

Milieu particulièrement intéressant pour étudier la réactivité des lignocelluloses, l'eau proche de son point critique a été utilisée pour rendre plus accessible l'étude des réactions qui accompagnent la liquéfaction thermochimique des lignocelluloses. Cependant, d'après l'étude bibliographique, les schémas réactionnels de conversion dans l'eau proche du point critique des différents composés lignocellulosiques ne sont pas encore complètement élucidés. Ainsi, le but du chapitre est d'actualiser les schémas réactionnels respectifs des composés lignocellulosiques à partir des résultats obtenus dans cette étude. La comparaison des réactivités des différents composés sera plus particulièrement discutée dans le chapitre F suivant.

Le choix des échantillons choisis pour élaborer les schémas réactionnels des composés modèles phénoliques et osidiques sera présenté dans un premier temps. Puis, les études de réactivité d'une part des composés ligneux et d'autre part des composés glucidiques seront abordées dans la deuxième partie de ce chapitre.

II Échantillons choisis

Ce chapitre a pour objet l'élaboration des schémas réactionnels des deux grands types des constituants de la biomasse lignocellulosique. Ce paragraphe présente la méthodologie mise en place ainsi que les choix réalisés au niveau des composés étudiés et des conditions expérimentales utilisées pour élaborer ces schémas réactionnels.

II.1 Charges lignocellulosiques modèles

Les effluents étudiés dans ce chapitre sont produits à partir de la conversion de composés représentatifs des deux principales familles constitutives de la biomasse lignocellulosique que sont les glucides et les phénols. Les composés étudiés sont dans un premier temps des monomères puis des dimères et enfin des macromolécules.

Des composés modèles de nature monomériques et dimériques ont été sélectionnés pour représenter les trois principales structures chimiques caractéristiques de la lignine, c'est-à-dire le motif méthoxypénol, la liaison éther intermonomérique entre les motifs phénoliques et la liaison intermonomérique C-C. Ainsi, le choix s'est porté sur la vanilline, la monobenzone et le 2,2'-biphénol respectivement (Tableau E-17). Une lignine technique a ensuite été étudiée de manière à prendre en compte la nature macromoléculaire de ce constituant de la biomasse lignocellulosique.

Par ailleurs, la cellulose a été choisie comme composé macromoléculaire modèle de la fraction holocellulosique car ce polymère constitue la fraction majoritaire de la biomasse, est

disponible dans le commerce et est bien mieux caractérisé que les hémicelluloses. Unité monomérique de la cellulose, le glucose a été sélectionné comme composé monomérique modèle de la fraction holocellulosique. Cependant, de nombreux autres oses que le glucose composent les hémicelluloses comme les pentoses qui comportent uniquement cinq atomes de carbone, contre six pour le glucose. Ainsi, le xylose qui est le pentose le plus abondant des hémicellusoses a aussi été étudié dans le but de comparer sa réactivité avec celle d'un hexose. Le schéma de conversion des glucides étant complexe, un composé modèle des produits de conversion du glucose a aussi été étudié. Le choix s'est porté sur le crotonaldéhyde.

II.2 Conditions opératoires de conversion hydrothermale

La conversion en milieu hydrothermal se réalisant à fortes température et pression, l'eau du milieu réactionnel doit subir une période transitoire de montée en température et pression pour atteindre les conditions de travail. Cette période de mise en régime influence donc la réactivité des charges lignocellulosiques étudiées. Ainsi, les deux modes de conversion batch et injection ont été utilisés de manière à étudier l'effet de la période de chauffe (Partie IV du Chapitre C).

La température est un paramètre qui influence les rendements de conversion hydrothermale. Outre l'effet cinétique, l'étude bibliographique a montré que le passage de la température du domaine subcritique au domaine supercritique modifie les propriétés physicochimiques du milieu et donc aussi les réactivités des lignocelluloses (Parties II.1.b, IV.1.c. et IV.4. du Chapitre A). Ainsi, des températures sub- et supercritiques ont été utilisées. Cependant, le mode batch ne permet pas de conversion dans le domaine supercritique sans découpler une période importante de chauffe dans le domaine subcritique. Ainsi, pour s'affranchir de l'effet de cette période de chauffe, la mise en oeuvre en injection a été particulièrement utilisée pour étudier les différentes températures de conversion dans les milieux sub- et supercritiques. Afin de limiter l'effet cinétique, la comparaison des domaines subcritique et supercritique a été faite par comparaison des températures proches du point critique qui sont 370 et 390°C.

L'évolution des produits avec le temps de réaction apporte des informations primordiales pour l'étude de la réactivité. Les temps de séjour étudiés sont de 5, 10, 20 et 40 minutes pour le mode injection et de 30 minutes pour le mode batch ce qui correspond à une période de chauffe de 20 minutes et de 10 minutes de réaction en régime stable de la température et de la pression.

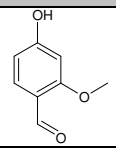
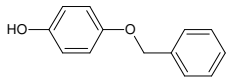
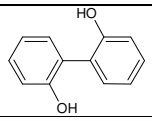
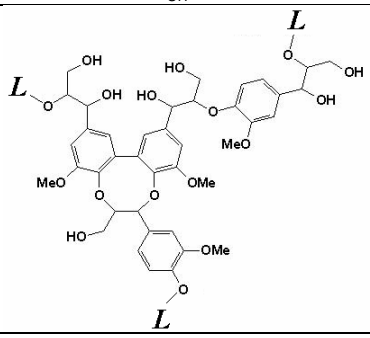
Comme discutée dans la partie C, la pression, la concentration initiale et la vitesse d'agitation sont des paramètres conservés constants à 25 MPa, 2 %m/m et 1500 rpm.

Les conditions d'obtentions des essais utilisés dans les différents paragraphes de cette étude sont décrites au début de chacun des paragraphes correspondants. Les protocoles de conversion, de fractionnement des échantillons et de caractérisation analytique sont décrits dans le chapitre C. Le terme rendement utilisé dans ce chapitre se rapporte au ratio entre la quantité donnée et la quantité initialement présente dans la charge. Les procédures de calcul des rendements, des rendements carbones et des intervalles de confiances sont décrites dans les Annexes n°I et IV.

III Étude de la réactivité des composés ligneux

Les différents essais utilisés pour l'étude de la réactivité des composés ligneux sont présentés dans le Tableau E-17.

Tableau E-17 : Liste des essais de l'étude de la réactivité des composés ligneux

Essai	Mode de conversion	Temps de séjour (min)	Température (°C)	Charge	Structure chimique
IX''	Injection	10	370	Vanilline	
X''			390		
XI''			370	Monobenzone	
XII''			390		
XIII''			370	2,2'-Biphénol	
XIV''			390		
I''		5	370	Lignine	
II''		10			
III''		20			
IV''		40			
V''		5	390		
VI''		10			
VII''		20			
VIII''		40			

III.1 Conversion des mono- et dimères phénoliques

III.1.a Bilans de conversion

La fraction ligneuse de la biomasse lignocellulosique étant constituée de nombreux motifs chimiques différents, la vanilline, la monobenzone et le 2,2'-biphénol ont été utilisés comme composés modèles représentatifs des principales structures. La réactivité de ces composés a été étudiée lors de conversions en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes. Les bilans et les rendements carbone pour les différents produits (Figure C-2 du chapitre C) de ces conversions sont présentés dans la Figure E-61.

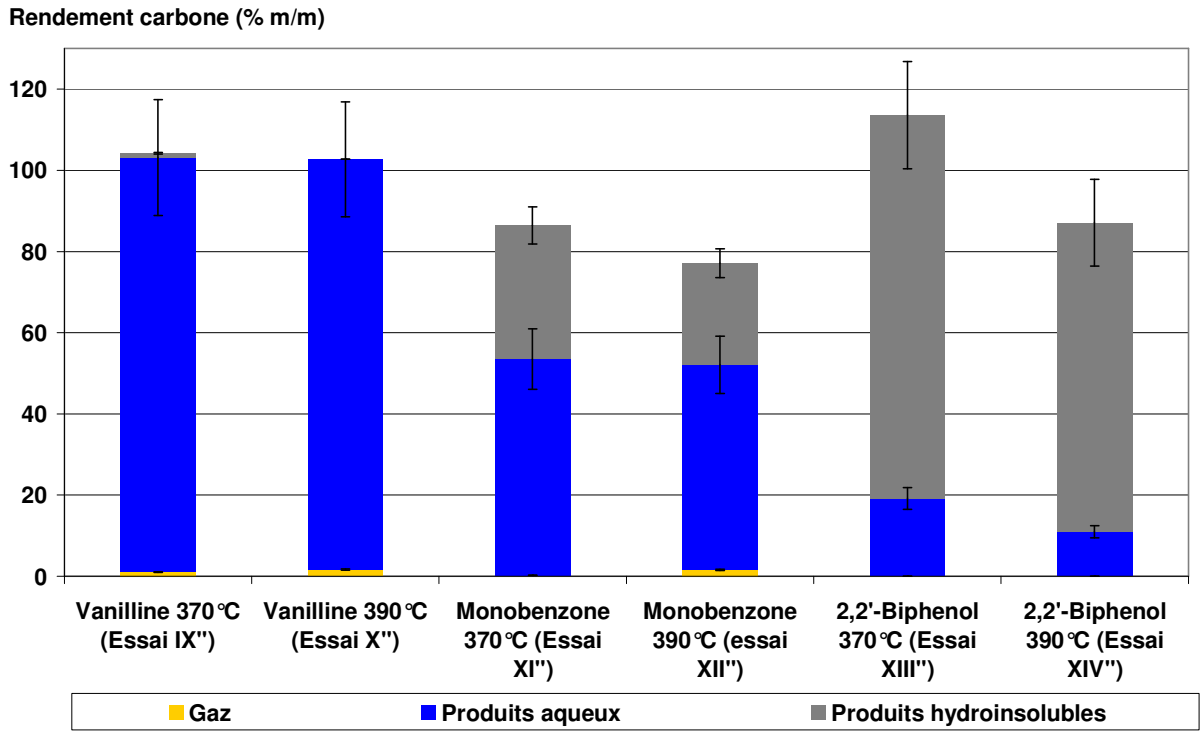


Figure E-61 : Bilan carbone des conversions hydrothermales de la vanilline, de la monobenzone et du 2,2'-biphenol en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 min

Les monomères et dimères phénoliques sont à l'origine de la formation de quantités infimes de produits gazeux. Les produits condensés issus des différents composés phénoliques ont un comportement variable vis-à-vis de leur miscibilité dans l'eau. Alors que les produits de conversion de la vanilline sont majoritairement solubles dans l'eau, les produits de réaction de la monobenzone se répartissent approximativement à part égale dans les deux phases aqueuse et hydroinsoluble (HI). Enfin la conversion du 2,2'-biphénol engendre principalement des composés insolubles dans l'eau (HI).

Les produits hydroinsolubles (HI) provenant de la conversion de la monobenzone et du 2,2'-biphénol ont des aspects distincts. Les produits hydroinsolubles issus de la conversion de la monobenzone se composent d'environ deux tiers de composés organiques surnageant la phase aqueuse (HI-1) et d'un tiers de composés restant sur les parois de l'autoclave (HI-3) (Figure C-2 du chapitre C). Ces phases sont de couleur noire et liquides avec une viscosité importante. Alors que les produits hydroinsolubles provenant des conversions du 2,2'-biphénol sont principalement recueillis dans le gâteau de filtration (HI-2) et correspondent à des solides de couleur blanche.

III.1.b Taux de conversion

Les quantités résiduelles en composés phénoliques initiaux déterminées dans les phases aqueuse et organique collectées après le déchargement de l'autoclave ont permis d'estimer les taux de conversion. (Tableau E-18).

Tableau E-18 : Taux de conversion de la vanilline, monobenzone, 2,2'-biphénol en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes

% (m/m)	Vanilline	Monobenzone	2,2'-Biphénol
370°C	42,0 ± 4,2	99,6 ± 7,0	6,4 ± 0,8
390°C	61,3 ± 6,1	total[1]	26,4 ± 3,4

total : charge résiduelles à l'état de trace non quantifiable

Les quantités de vanilline et de monobenzone résiduelles ont été déterminées par GC dans les phases aqueuse et organique. Dans le cas du 2,2'-biphénol, les produits hydroinsolubles ont été analysés par DRX. Le spectre de diffraction des produits est identique à celui du 2,2'-biphénol initial, ce qui montre que les produits hydroinsolubles de la conversion du 2,2'-biphénol sont principalement composés de 2,2'-biphénol non convertis se trouvant sous sa forme cristalline initiale. Ainsi, les produits hydroinsolubles obtenus après conversions du 2,2'-biphénol dans les conditions étudiées peuvent être considérés comme étant du 2,2'-biphénol.

Les taux de conversion montrent que pour les trois composés phénoliques, la conversion augmente avec la température. Dans les conditions étudiées, le composé le moins réactif est le 2,2'-biphénol dont le taux de conversion est de seulement 6,4 ± 0,8 %m/m à 370°C. Au contraire, la monobenzone se convertit totalement alors que la vanilline ne se convertit que partiellement. Ces résultats montrent une différence de réactivité dans les conditions étudiées entre les dimères phénoliques, notamment d'une part entre la liaison C-C de deux cycles aromatiques et les liaisons éthers, et d'autre part entre la liaison benzyléther de la monobenzone et la liaison éther du méthoxyle de la vanilline.

Un effet de la température peut être observé sur les taux de conversion de la vanilline et du 2,2'-biphénol. Ces composés relativement réfractaires dans les conditions étudiées ont des taux de conversion qui augmentent de 42,0 ± 4,2 %m/m à 61,3 ± 6,1 %m/m et de 6,4 ± 0,8 %m/m à 26,4 ± 3,4 %m/m entre les réactions à 370 et 390°C respectivement pour la vanilline et le 2,2'-biphénol. Cet effet peut être attribué en partie à l'augmentation de la température mais plus particulièrement aux variations des propriétés physicochimiques du milieu liées au passage du domaine subcritique au domaine supercritique (Kruse and Dinjus, 2007b).

La caractérisation des produits de réaction, notamment par ESI^+-FT-ICR/MS et GC, a permis de proposer des schémas réactionnels de conversion hydrothermale. Cependant, le 2,2'-biphénol étant peu réactif, il n'a pas fait l'objet de l'élaboration de son schéma réactionnel.

III.1.c Réactivité de la vanilline

- **Caractérisation des produits par ESI^+-FT-ICR/MS**

L'analyse ESI^+-FT-ICR/MS permet de mesurer les masses moléculaires des produits en solution. Les spectres de masse des produits aqueux de conversion de la vanilline à 370 et 390°C (Figure E-62) montrent différents pics d'intensité importante dont certains correspondent à des produits qui ont des masses supérieures à celle de la vanilline de départ et traduisent donc l'existence de réactions de condensation.

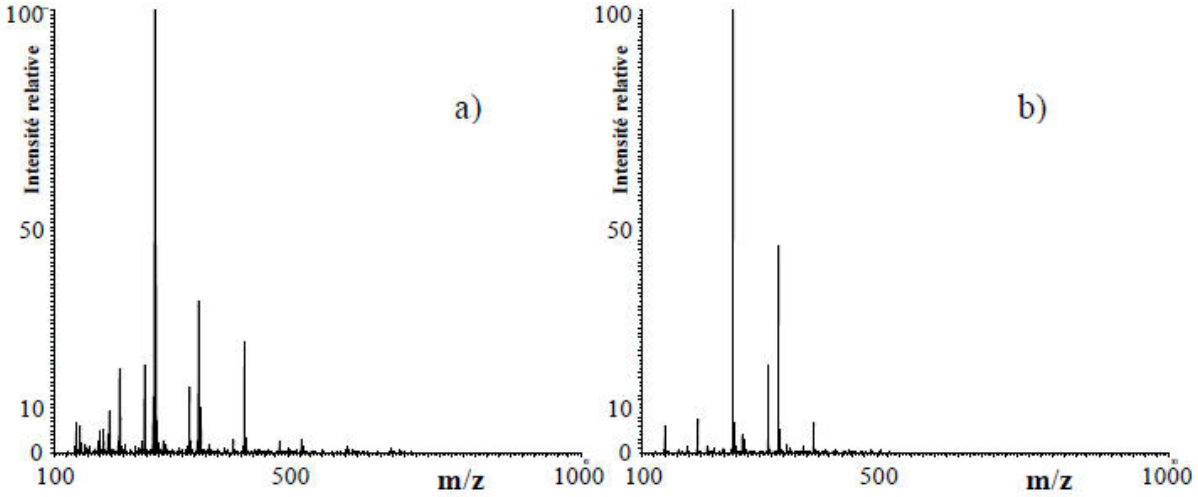


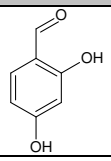
Figure E-62 : Spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des phases aqueuses provenant de la conversion hydrothermale de la vanilline en mode injection pendant 10 minutes, à 25 MPa et à a) 370°C et b) 390°C

- **Caractérisation des produits par GC**

Pour obtenir des informations quantitatives sur les structures chimiques des produits de conversion, les composés aqueux ont été caractérisés par GC. Les produits aqueux de la vanilline correspondent à la quasi-totalité du carbone contenu dans la vanilline initiale (Figure E-61). Les résultats sont présentés dans le Tableau E-19.

Tableau E-19 : Rendements des principaux produits aqueux caractérisés par GC-FID provenant de la conversion de la vanilline en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes

Nom chimique	Structure chimique	Rendement essai IX'' à 370°C (%m/m)	Rendement essai X'' à 390°C (%m/m)
Acétone		1,2 ± 0,1	5,3 ± 0,5
Guaïacol		3,4 ± 0,4	7,9 ± 0,8
Acide benzoïque		2,4 ± 0,3	0,6 ± 0,1
1,2-Benzènediol		2,3 ± 0,2	2,6 ± 0,3
2- et 4-Hydroxy benzaldéhyde		0,2 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Vanilline		58,0 ± 5,8	38,7 ± 3,9

Nom chimique	Structure chimique	Rendement essai IX'' à 370°C (%m/m)	Rendement essai X'' à 390°C (%m/m)
2,4-Dihydroxy benzaldéhyde		14,1 ± 1,4	3,8 ± 0,4
Autres analytes GC		0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Total		82,5 ± 8,3	60,6 ± 6,1

L'analyse GC des phases aqueuses de conversion hydrothermale en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes de la vanilline montre la présence de nombreux produits. Les principaux analytes quantifiés par GC représentent respectivement 82,5 ± 8,3 et 60,6 ± 6,1 %m/m de la vanilline initiale pour les réactions à 370 et 390°C et sont présentés dans le Tableau E-19. D'autres analytes non identifiés sont très minoritaires et représentent 0,9 ± 0,1 et 0,6 ± 0,1 %m/m de la charge initiale pour les conversions de la vanilline à 370 et 390°C respectivement. Ainsi, la majorité des produits de réaction de la vanilline est quantifiée par GC bien que les limites de la méthode GC ne permettent pas de détecter l'ensemble des produits en phase aqueuse (Figure D-15 du Chapitre D).

Les résultats montrent que hormis l'acétone, les principaux analytes quantifiés par GC possèdent des cycles benzéniques. Ainsi, les modifications structurales accompagnant la conversion hydrothermale de la vanilline ont lieu principalement sur les substituants des cycles aromatiques. Par conséquent, il peut être affirmé que les structures aromatiques sont relativement stables dans les conditions hydrothermales étudiées.

- **Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de la vanilline**

Les principaux produits identifiés par GC ont permis de proposer un schéma réactionnel de conversion de la vanilline (Figure E-63).

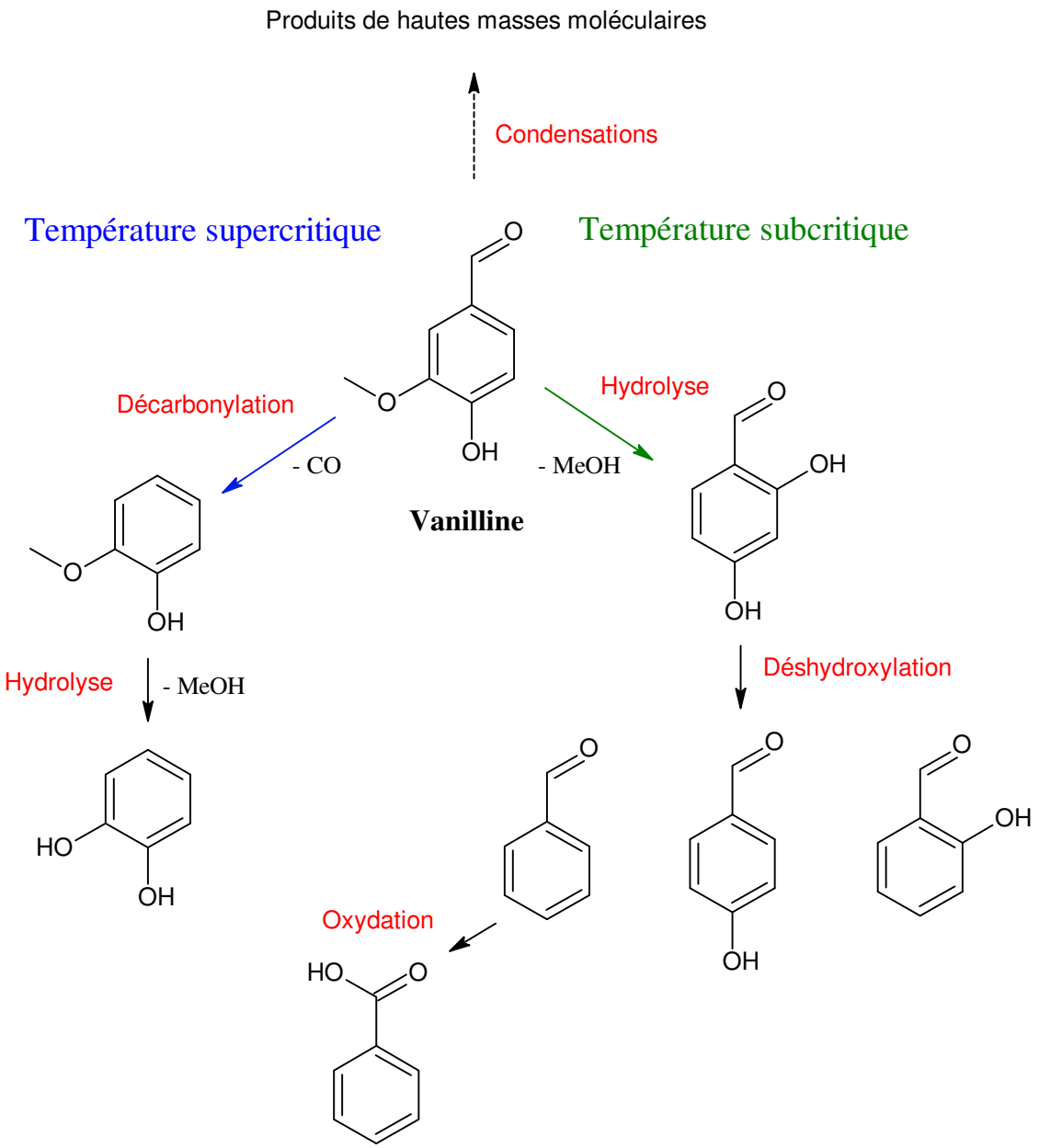


Figure E-63 : Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de la vanilline

La vanilline semble subir deux principales réactions : la décarbonylation et l'hydrolyse du méthoxyle. La décarboxylation serait à l'origine d'une part du CO qui est le produit gazeux majoritaire de réaction (Figure D-1 du Chapitre D) et d'autre part du guaïacol. L'hydrolyse du méthoxyle serait à l'origine de méthanol et de 2,4-dihydroxybenzaldéhyde. Le méthanol n'apparaît pas dans le Tableau E-19 car il n'est pas quantifiable par notre méthode GC-FID du fait que ce composé soit ajouté à l'échantillon aqueux pour maintenir la flamme du détecteur FID. Cependant, le méthanol est effectivement un produit de conversion de la vanilline car il a été détecté en quantité significative par GC-MS. Ainsi, confortée par la quantité significative mesurée en 1,2-benzènediol, l'hydrolyse de la liaison éther du groupement méthoxyle s'opèrerait bien durant la conversion hydrothermale. Ces résultats sont cohérents avec les études qui ont montré que les liaisons éthers ont tendance à s'hydrolyser durant la conversion hydrothermale (Partie II.1.c. du Chapitre A). Les quantités significatives en benzaldéhyde et en hydroxybenzaldéhydes peuvent s'expliquer par des réactions de substitution des hydroxyles

par des hydrogènes. Dans la littérature, ces réactions ont été mises en évidence lors de la formation du phénol au cours de la conversion hydrothermale du catéchol entre 370 et 420°C (Wahyudiono et al., 2009). Par ailleurs, l'acide benzoïque pourrait provenir de l'oxydation du benzaldéhyde par le milieu hydrothermal (Partie II.1.c. du Chapitre A).

La température influence les sélectivités : lorsque la température passe de la température subcritique de 370°C à la température supercritique de 390°C, les rendements en guaïacol augmentent de 3,4 ± 0,4 à 7,9 ± 0,8 %m/m alors que ceux du 2,4-dihydroxybenzaldéhyde diminuent de 14,1 ± 1,4 à 3,8 ± 0,4 %m/m. Ainsi, la conversion à la température subcritique favoriserait l'hydrolyse devant la décarboxylation alors que la température supercritique favoriserait la décarboxylation devant l'hydrolyse.

Les principaux produits de réaction détectés par GC ne comportent pas de composés de plus hautes masses moléculaires que la vanilline. Cependant, de tels composés sont détectés par ESI^+-FT-ICR/MS (Figure E-62). Ainsi, la conversion de la vanilline s'accompagne certainement de quelques réactions de condensation mais les produits de condensation n'ont pas pu faire l'objet d'une caractérisation ni d'une quantification.

III.1.d Réactivité de la monobenzone

La monobenzone possède une liaison benzyléther. Elle a été sélectionnée pour permettre l'étude de la réactivité des liaisons éthers intermonomériques de la lignine. Le schéma réactionnel de la conversion de la monobenzone a été établi à partir de la caractérisation des produits de conversion hydrothermale en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes.

Après conversion de la monobenzone, 53,2 ± 7,4 %m/m du carbone initial est quantifié dans la phase aqueuse et les produits hydroinsolubles (HI) récupérés représentent 32,9 ± 4,6 %m/m. L'ensemble des produits hydroinsolubles a été extrait avec du méthanol et regroupés pour constituer la phase organique (PO) et permettre ainsi leur caractérisation (Figure C-2 du Chapitre C).

- **Caractérisation ESI^+-FT-ICR/MS des produits**

La Figure E-64 présente les spectres de masse ESI^+-FT-ICR/MS de la phase aqueuse et de la phase organique (PO) de la conversion de la monobenzone.

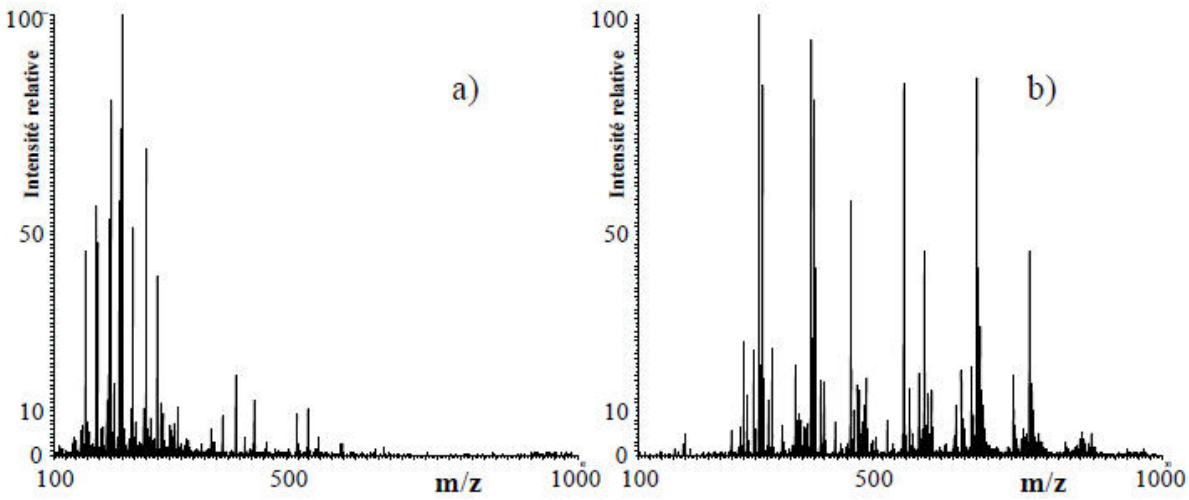


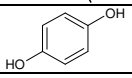
Figure E-64 : Spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits a) aqueux et b) hydroinsolubles de conversion en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes de la monobenzone

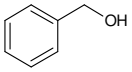
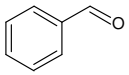
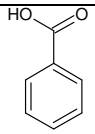
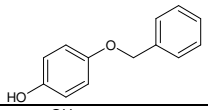
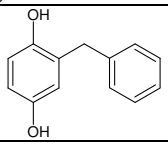
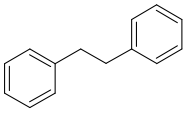
Une distribution de pics peut être observée sur le spectre de masse de la phase aqueuse à des m/z compris entre 100 et 300 Th avec quelques pics isolés présents jusqu'à environ des m/z de 600 Th. Dans le cas du spectre de masse de la phase organique (PO), plusieurs groupes de pics peuvent être observés jusqu'à des m/z d'environ 900 Th. Ces ensembles de pics semblent être espacés de manière régulière. La méthode utilisée ionisant les produits avec une seule charge, les m/z mesurés peuvent être assimilés aux masses moléculaires des ions. Ces spectres de masse montrent donc que les produits hydroinsolubles (HI) ont des masses moléculaires bien plus importantes que celles des produits aqueux. La monobenzone étant principalement détectée sous forme d'un ion $[M+Na]^+$ (Annexe n°III), son pic est détecté à m/z 223 u. Ainsi, des produits de condensation de plus hautes masses moléculaires que la monobenzone sont clairement observés par ESI$^+$-FT-ICR/MS dans les deux phases de conversion aqueuse et organique (PO).

- **Caractérisation GC des produits**

De manière à se focaliser sur la fraction de plus faibles masses moléculaires et ainsi obtenir des informations structurales et quantitatives sur les produits, les produits aqueux qui représentent environ 50 %m/m du carbone initial et les produits hydroinsolubles (HI) contenus dans la phase organique qui représentent environ 40 %m/m du carbone initial ont été caractérisés par GC. Le Tableau E-20 présente les rendements déterminés pour les principaux analytes GC.

Tableau E-20 : Rendements des principaux produits aqueux et hydroinsolubles caractérisés par GC-FID provenant de la conversion de la monobenzone en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes

Nom chimique	Structure chimique	Phase aqueuse (%m/m)	Phase organique (%m/m)	Somme (%m/m)
Acétone		12,4 ± 1,2	n.q.	12,4 ± 1,2
Hydroquinone		22,7 ± 2,3	0,1 ± 0,1	22,8 ± 2,4

Nom chimique	Structure chimique	Phase aqueuse (%m/m)	Phase organique (%m/m)	Somme (%m/m)
Benzylalcool		5,1 ± 0,5	0,1 ± 0,1	5,2 ± 0,6
Benzaldéhyde		0,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,9 ± 0,2
Acide benzoïque		0,1 ± 0,1	n.q.	0,1 ± 0,1
Monobenzone		0,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Benzyl-1,4-benzendiol		15,7 ± 1,4	3,8 ± 0,4	19,5 ± 1,8
Dibenzyle		0,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,2
Autres analytes		1,0 ± 0,1	1,7 ± 0,2	2,8 ± 0,3
Rendement matière total de l'ensemble des analytes GC		58,1 ± 5,8	7,2 ± 0,7	65,3 ± 6,5
Rendement carbone total de l'ensemble des analytes GC		62,4 ± 8,1	8,4 ± 1,1	70,8 ± 9,2

n.q. : non quantifiable

Les résultats montrent que dans les deux phases, ce sont les mêmes analytes principaux qui sont détectés mais dans des quantités différentes. Les principaux produits détectés par GC dans la phase aqueuse sont des composés de fragmentation de la monobenzone comme l'acétone, l'hydroquinone, le benzylalcool. Cependant, le benzyl-1,4-benzendiol qui est un isomère de constitution de la monobenzone ne comportant plus de liaison éther mais un groupement benzyle, est détecté en quantité remarquablement importante. Ce composé est aussi le principal analyte quantifié dans la phase organique, son rendement global étant estimé à 19,5 ± 2,0 %m/m. Il est donc le second produit de réaction quantifié par GC après l'hydroquinone. La phase organique contient aussi beaucoup d'autres composés aromatiques comportant plusieurs cycles tels que la monobenzone, le dibenzyle et d'autres tels que le stylbène ou le benzylphénol qui ont été regroupés sous le terme «Autres analytes» dans Tableau E-20. Tous ces produits de réaction aromatiques ont une solubilité limitée dans l'eau et ont donc tendance à se partager entre les phases aqueuse et hydroinsoluble.

Il est important de souligner que l'hydroquinone et le benzylalcool ne sont pas détectés dans des proportions équivalentes, le benzylalcool étant approximativement quatre fois moins concentré que l'hydroquinone. Cette observation sera discutée lors de la description du schéma réactionnel de la monobenzone.

De manière à estimer la part que représentent les analytes GC par rapport aux produits contenus dans les différentes phases, le rendement carbone total de l'ensemble des analytes GC a été calculé pour la phase aqueuse et la phase organique :

- Le rendement carbone total des analytes de la phase aqueuse est de 62,4 ± 8,1 %m/m alors que le rendement carbone déterminé par mesure de TOC est de 53,2 ± 7,4 %m/m (Annexe n°I). Ainsi, aux incertitudes de mesure près, la quantité de carbone quantifiée dans la phase aqueuse par GC est proche de celle déterminée par TOC. Par conséquent, la quasi-totalité des produits aqueux seraient caractérisés par GC avec une faible proportion d'analytes non identifiés ni quantifiés (1,0 ± 0,1 %m/m). Le principal analyte de plus haute masse moléculaire de la phase aqueuse analysé par GC étant la monobenzone (200g/mol), les pics isolés du spectres de masse ESI^+-FT-ICR/MS se trouvant à des m/z compris entre 300 et 500 u correspondent donc à des traces de composés hydroinsolubles restantes dans la phase aqueuse.

- Dans le cas de la phase organique (PO), le rendement carbone en produits hydroinsolubles (HI) quantifié par GC vaut seulement 8,4 ± 1,1 %m/m alors que celui attendu est de 32,9 ± 4,6 %m/m (Annexe n°I). Une quantité non négligeable de carbone présent dans les produits hydroinsolubles (HI) de conversion de la phase organique (PO) n'est donc pas quantifiée par GC. Or, il a été montré que la méthode GC utilisée n'est pas adaptée à la caractérisation des composés de masses moléculaires supérieures à environ 200 g/mol. Comme des composés de hautes masses moléculaires ont été détectés par ESI^+-FT-ICR/MS jusqu'à environ 900 u, la phase organique contient probablement en quantités significatives des composés de hautes masses moléculaires non caractérisés par GC. De manière à obtenir des informations structurales sur ces composés de hautes masses moléculaires, les produits hydroinsolubles issus de la conversion de la monobenzone ont fait l'objet d'une caractérisation structurale par FT-ICR/MS.

- **Caractérisation de la structure chimique des produits de condensation par ESI^+-FT-ICR/MS et MS^n**

Le spectre de masse ESI^+-FT-ICR/MS de la phase organique (PO) de conversion hydrothermale de la monobenzone (Figure E-65) a une allure particulière dont l'originalité provient de la présence de groupe de pics qui semblent régulièrement espacés. La très haute résolution ainsi que la faculté de mesure de masse exacte du FT-ICR/MS ont été mises à profit pour déterminer les compositions élémentaires des ions détectés sur le spectre de masse de la phase organique. Les formules brutes des ions ont été classées par série en fonction de leur formule brute (Tableau E-21).

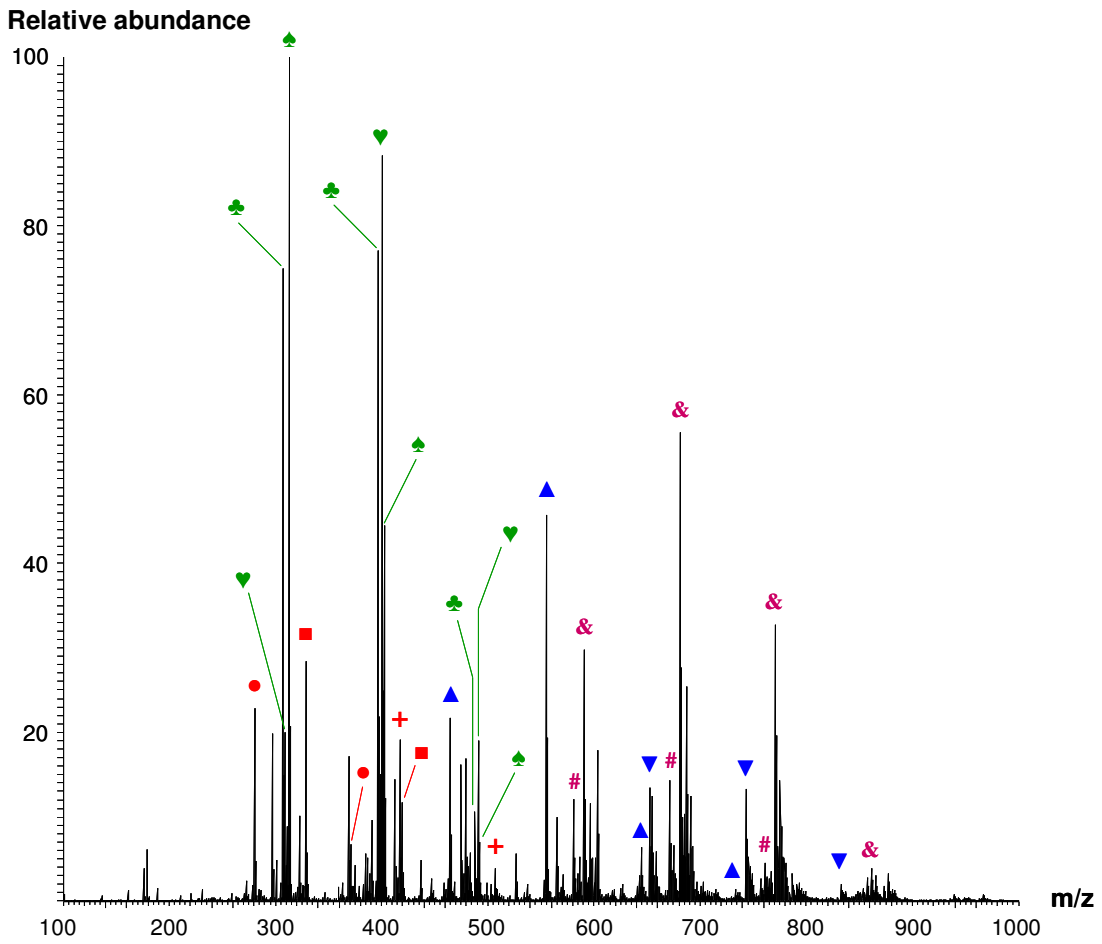


Figure E-65 : Spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits hydroinsolubles de conversion de la monobenzone à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes (Séries dans Tableau E-21)

Tableau E-21 : Formules brutes déterminées par ESI$^+$-FT-ICR/MS classées par séries des principaux ions du spectre de masse des produits hydroinsolubles de conversion de la monobenzone en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes

Séries	m/z Mesuré	Formule brute	m/z Théorique	Erreur (ppm)
●	281,0939	$[C_{19}H_{14}ONa]^+$	281,0937	0,7
	371,1407	$[C_{26}H_{20}ONa]^+$	371,1406	0,3
■	329,0941	$[C_{23}H_{14}ONa]^+$	329,0937	1,2
	419,1412	$[C_{30}H_{20}ONa]^+$	419,1406	1,4
+	417,1255	$[C_{30}H_{18}ONa]^+$	417,125	1,2
	507,1727	$[C_{37}H_{24}ONa]^+$	507,1719	1,6
♣	307,0731	$[C_{20}H_{12}O_2Na]^+$	307,073	0,3
	397,1202	$[C_{27}H_{18}O_2Na]^+$	397,1199	0,8
	487,1674	$[C_{34}H_{24}O_2Na]^+$	487,1669	1,0
♥	311,1045	$[C_{20}H_{16}O_2Na]^+$	311,1043	0,6
	401,1515	$[C_{27}H_{22}O_2Na]^+$	401,1512	0,7
	491,1987	$[C_{34}H_{28}O_2Na]^+$	491,1982	1,0
♠	313,1201	$[C_{20}H_{18}O_2Na]^+$	313,1199	0,6
	403,1672	$[C_{27}H_{24}O_2Na]^+$	403,1669	0,7
	493,2143	$[C_{34}H_{30}O_2Na]^+$	493,2138	1,0
▲	465,149	$[C_{33}H_{21}O_3Na]^+$	465,1485	1,1
	555,196	$[C_{40}H_{27}O_3Na]^+$	555,1955	0,9

Séries	m/z Mesuré	Formule brute	m/z Théorique	Erreur (ppm)
	645,2428	$[C_{47}H_{33}O_3Na]^+$	645,2424	0,6
	735,2886	$[C_{52}H_{40}O_3Na]^+$	735,2875	1,5
▼	653,2096	$[C_{46}H_{30}O_3Na]^+$	653,2093	0,5
	743,2567	$[C_{53}H_{36}O_3Na]^+$	743,2562	0,7
	833,3037	$[C_{60}H_{42}O_3Na]^+$	833,3032	0,6
#	581,173	$[C_{39}H_{26}O_4Na]^+$	581,1723	1,2
	671,2202	$[C_{46}H_{32}O_4Na]^+$	671,2193	1,3
	761,2675	$[C_{53}H_{38}O_4Na]^+$	761,2668	0,9
&	591,1574	$[C_{40}H_{24}O_4Na]^+$	591,1567	1,2
	681,2044	$[C_{47}H_{30}O_4Na]^+$	681,2036	1,2
	771,2517	$[C_{54}H_{36}O_4Na]^+$	771,2506	1,4
	861,2996	$[C_{61}H_{42}O_4Na]^+$	861,2975	2,4

Les ions présentés dans le Tableau E-21 correspondent aux pics les plus intenses du spectre de masse. Les massifs isotopiques de ces pics ont montré que ce sont des ions monochargés. Ainsi, le m/z mesuré correspond à la mesure de la masse moléculaire de l'ion. La mesure des masses exactes permet de déterminer les formules brutes des ions avec une probabilité importante lorsque l'erreur entre la masse exacte mesurée et la masse exacte théorique est de l'ordre du ppm (Annexe n°II). Les erreurs en ppm entre la valeur théorique et la mesure étant toutes inférieures à 2 ppm, les formules brutes des ions présentées dans le Tableau E-21 ont donc été identifiées avec succès.

Les composés appartenant aux différentes séries ont tous la particularité de contenir uniquement les éléments C, H, O et d'être ionisés par ajout de Na^+. Ainsi, les compositions élémentaires en C, H et O des ions correspondent aux formules brutes des produits de conversion. Il est remarquable que les produits puissent être classés en séries en fonction de leur formule brute. Ainsi, deux composés qui possèdent le même nombre d'atome de carbone et d'oxygène mais qui diffèrent par le nombre d'atomes d'hydrogène appartiennent à des séries différentes. De tels composés ont un degré d'insaturation différent et donc un nombre de liaisons multiples et de cycles qui diffère. Les séries ont été regroupées en fonction du nombre d'atomes d'oxygène contenus par composé. Dans une même série, les formules brutes des produits diffèrent de façon remarquable par une différence de 7 C et 6 H. Cette différence compositionnelle peut se répéter jusqu'à 4 fois dans une même série. Ainsi, dans une même série, les composés sont incrémentés successivement d'une différence de 7 C et 6 H. Au niveau des masses moléculaires et du spectre de masse, ce phénomène se traduit pour une même série par des masses mesurées successivement avec une différence de 90 u et donc des pics régulièrement espacés. Cette incrémentation de 7 C et 6 H entre les produits s'observe principalement pour 10 séries différentes à partir des principaux pics du spectre de masse. Cependant, d'autres ions appartenant à ces séries ainsi que d'autres séries sont détectés dans les pics de faibles intensités. Ces résultats mettent donc en évidence une variation répétitive de 7 atomes de carbone et 6 atomes d'hydrogène entre les produits hydroinsolubles de conversion de la monobenzone.

Une addition successive de 7 C et 6 H peut correspondre à une réaction de substitution de proton par un groupement benzyle. En effet, dans le cas de la substitution d'un proton par une molécule possédant des atomes d'hydrogène, la molécule produite a une formule brute qui possède un nombre d'atome d'hydrogène qui est égal à la somme du nombre de proton du composé avec le nombre de proton du substituant mais diminué d'un proton du fait qu'un de ces protons a été substitué. Ainsi, bien que le groupement benzyle comporte 7 atomes de

carbone et 7 atomes d'hydrogène, deux molécules qui diffèrent par un groupement benzyle provenant d'une substitution de proton sont mesurés par MS avec une différence de 7 C et seulement 6 H. Cependant, la détermination d'une composition élémentaire ne suffit pas à elle seule à identifier la structure chimique exacte du composé. En effet, les atomes d'une molécule peuvent s'agencer de différentes manières et donner lieu à des structures isomères. Ainsi, une formule brute peut correspondre à différents groupements chimiques. Par conséquent, bien que le spectre de masse permette de supposer d'une structure successivement benzylée des produits, il ne suffit pas à la démontrer. Aussi, de manière à démontrer que la différence de 7 C et 6 H correspond bien au même groupement chimique et qu'il s'agisse bien d'un groupement benzyle, des expériences de MS^n (Annexe II) ont été réalisées.

La Figure E-66 présente les spectres de masse de l'expérience de MS-MS du pic parent 313,1196 u.

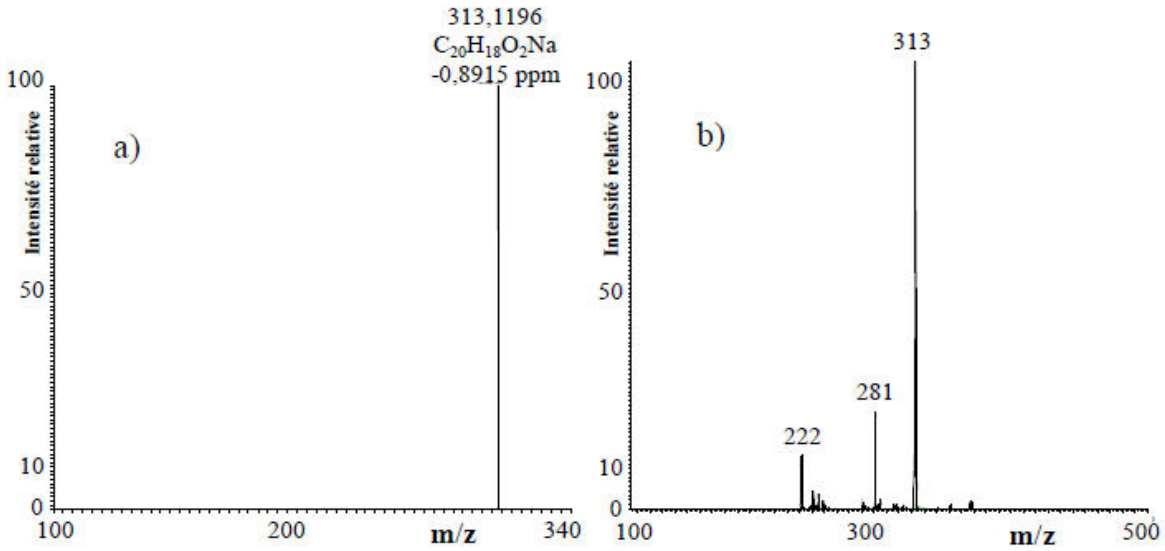


Figure E-66 : Spectres de masse de MS-MS a) par FT-ICR du pic parent 313,1196 u et b) par le LIT des pics fils de fragmentation

L'expérience MS-MS a consisté à sélectionner dans le piège à ions linéaire (LIT) l'ion de plus grande intensité du spectre de masse des produits hydroinsolubles de conversion de la monobenzone. La masse exacte de cet ion est mesurée à 313,1196 u, ce qui correspond à la formule brute $C_{20}H_{18}O_2Na^+$ avec une erreur est de -0,9 ppm. Cet ion appelé parent est fragmenté dans le LIT puis les fragments appelés ions fils sont détectés par le LIT. Les deux principaux pics fils correspondent à des ions monochargés et sont mesurés avec des masses de 222 et 281 u, ce qui correspond à des pertes de masse de 91 et 32 u respectivement. Ces pertes de masse en spectrométrie de masse en tandem sont communément attribuées à la perte d'un groupement C_7H_7 et d'un groupement CH_4O respectivement. Ces résultats montrent que l'ion parent possède au moins un groupement benzyle et un groupement méthoxyle. Cette expérience démontre donc la structure benzylée de cet ion. De manière à montrer le caractère successif de la structure benzylée des produits de conversion de la monobenzone, une expérience de MS^3 a été réalisée sur le pic parent mesuré à 403,1667 u et sur son pic fils mesuré à 312 u qui a perdu un groupement benzyle (Figure E-67).

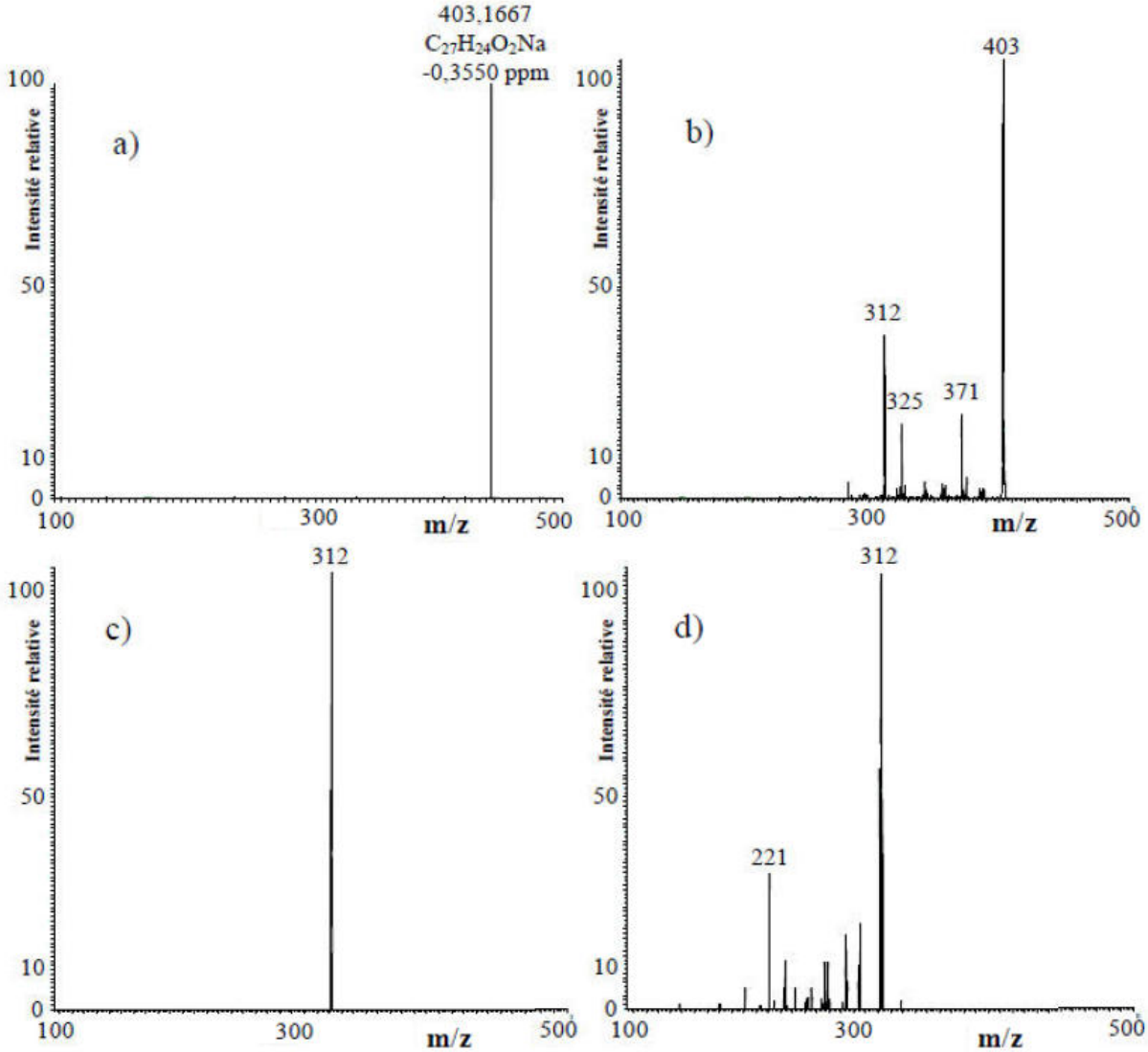


Figure E-67 : Spectres de masse MS^3 a) par FT-ICR du pic parent 403,1667 u, b) par LIT des pics fils de fragmentation, c) par LIT du pic 312 u sélectionné et d) par LIT des pics petit-fils

L'expérience de MS^3 a consisté à fragmenter une première fois l'ion parent, puis à sélectionner dans le LIT l'ion fils ayant subi la perte d'un premier groupement benzyle pour le fragmenter à son tour. Le principal fragment provenant de l'ion fils est détecté avec une masse de 221 u, ce qui montre que l'ion fils a subi lui aussi une perte d'un groupement benzyle. Ainsi, ces résultats montrent que l'ion parent possède au moins deux groupements benzyles.

En conclusion de la caractérisation menée par spectrométrie de masse de la phase organique (PO) provenant de la conversion de la monobenzone, cette étude a démontré que les produits hydroinsolubles (HI) ont principalement des masses moléculaires bien plus élevées que la monobenzone et des structures moléculaires polybenzylées provenant de réactions laissant penser à des alkylation par substitution de proton.

- **Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de la monobenzone**

Les résultats obtenus montrent que la monobenzone est totalement convertie dans les conditions étudiées et qu'elle est à l'origine de la formation de produits aqueux et de produits hydroinsolubles dans des proportions relativement similaires. La caractérisation GC montre que les principaux produits aqueux sont des produits provenant de la rupture de la liaison éther (hydroquinone et benzylalcool), mais que d'autres composés comme le benzoquinone, le benzaldéhyde ainsi qu'un produit benzylé (benzyl-1,4-benzendiol) sont aussi présents en quantités significatives.

Les études de la littérature portant sur la réaction des liaisons éthers ont mis en évidence qu'elles se rompaient facilement en milieu hydrothermal selon une équation globale correspondant à l'hydrolyse mais qu'elle pouvait se faire selon deux mécanismes compétitifs homo- et hétéolitiques (Partie II.1.c. du Chapitre A). Les résultats montrent que la liaison éther de la monobenzone s'hydrolyse totalement dans les conditions hydrothermales étudiées (Figure E-68).

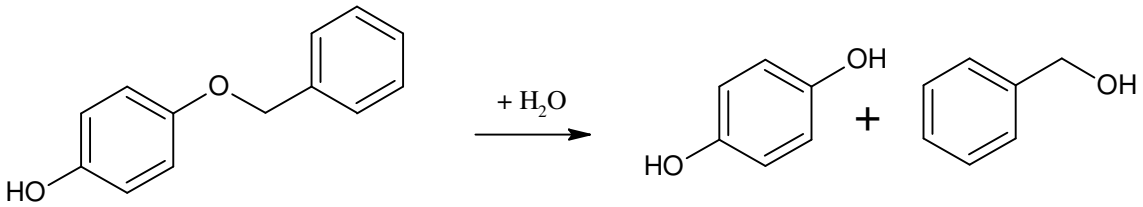


Figure E-68 : Réaction de rupture de la liaison éther de la monobenzone dans le milieu hydrothermal

La détection du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque dans la phase aqueuse qui sont les produits d'oxydation partielle du benzylalcool montre que le milieu hydrothermal est oxydant (Figure E-69). Ce phénomène a déjà fait l'objet de plusieurs études dans la littérature (Partie II.1.c. du Chapitre A).

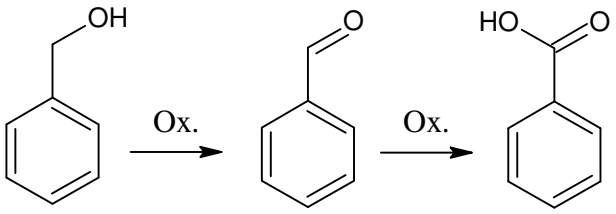


Figure E-69 : Réaction d'oxydation du benzylalcool

La caractérisation des produits hydroinsolubles montre la présence en quantité significative de composés de plus hautes masses moléculaires que la monobenzone. Ainsi, la conversion hydrothermale de la monobenzone s'accompagne significativement de réactions de condensation. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Siskin et *al.* en 1990 qui avaient étudié la conversion hydrothermale de composés benzyléthers, dans différents milieux dont l'eau, la décaline et le nonane, pendant plusieurs heures entre 250 et 350°C (Siskin et *al.*, 1990). Les auteurs avaient également observé des produits de condensation mais leur approche analytique par GC ne leur avait pas permis de caractériser des composés polycycliques. Ce n'est que très récemment que Roberts et *al.* en 2010 ont mis en évidence par MS des produits de plus hautes masses moléculaires que le produit de départ en étudiant la conversion hydrothermale du benzylphényléther entre 270 et 370°C en présence ou non de carbonates alcalins (Roberts et *al.*, 2010). Les masses mesurées pour les produits de hautes

masses moléculaires correspondraient à des structures plusieurs fois benzylées. Cependant, la structure benzylée n'a pas été vérifiée par Roberts et *al.*. En revanche, dans le présent travail, les expériences de MS^n ont démontré que les produits de condensation de la monobenzone ont bien une structure polybenzylée. De plus, la présence en quantité significative d'un composé monobenzylé ainsi que la différence de rendements entre l'hydroquinone et l'ensemble formé par le benzylalccol, le benzaldéhyde et l'acide carboxylique confirment qu'une partie du benzylalcool a pris part aux réactions de condensation. Ainsi, il peut être affirmé que la réaction principale de condensation qui accompagne la conversion hydrothermale des composés arylbenzyléthers est la benzylation successive des cycles aromatiques par le benzylalcool (Figure E-70). Cependant, contrairement à Roberts et *al.* qui n'ont observé que des pic isolés sur leur spectre de masse, les résultats obtenus en ESI^+-FT-ICR/MS dans cette étude montrent des groupements de pics traduisant une très grande diversité des structures et des compositions élémentaires des produits benzylés. Ainsi, la benzylation semble avoir lieu sur de nombreuses structures aromatiques différentes, ce qui serait à l'origine de la formation de produits benzylés différents.

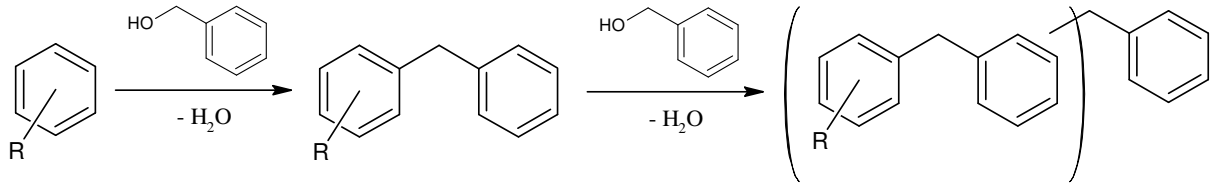


Figure E-70 : Schéma réactionnel de condensation par benzylation observé au cours de la conversion hydrothermale de la monobenzone

Cette réaction de benzylation correspond à une réaction d'alkylation d'un cycle benzènique par un électrophile. Ces réactions d'alkylation ont souvent été mises en évidence dans le milieu hydrothermal. Les alkylations du phénol par le tert-butanol, l'iso-propanol et le n-propanol entre 275 et 400°C pour des densités de 0,1 à 0,5 ont montré que la réaction est équilibrée, régiosélective du fait que les alkylations en ortho et para soient favorisées, et que les cinétiques soient sensibles à la nature de l'électrophile, les alcools tertiaires étant plus réactifs que les alcools primaires (Chandler et al., 1998). Plusieurs mécanismes ioniques et radicalaires peuvent se produire dans le milieu hydrothermal et aboutissent à la même équation bilan. Ainsi, il existerait une compétition entre les réactions des mécanismes homo- et hétérolytiques. Cependant, les résultats obtenus au cours de cette thèse ne permettent pas d'étudier précisément le caractère ionique et/ou radicalaire de cette réaction.

III.1.e Conclusion sur la réactivité des composés phénoliques modèles

L'étude de la conversion hydrothermale des composés phénoliques modèles représentatifs des motifs et des liaisons de la lignine montre les réactivités différentes de ces composés. Alors que les motifs phénoliques sont relativement résistants, les liaisons éthers qui les substituent subissent une rupture du type hydrolyse. La plus grande réactivité de la monobenzone par rapport à la vanilline montre que la liaison benzyléther est plus réactive que la liaison du groupement méthoxyle. Une plus grande réactivité de la monobenzone est aussi observée en comparaison avec 2,2'-biphénol, ce qui montre que la liaison éther est beaucoup moins réfractaire au traitement hydrothermal que la liaison C-C aryl-aryle. Les liaisons C-C sont néanmoins sensibles au passage des conditions subcritiques au conditions supercritiques. Ainsi, par extrapolation à la structure de la lignine, les liaisons éthers intermonomériques

seraient plus réactives que les méthoxyles qui seraient eux même plus réactifs que les liaisons entre atomes de carbone de type 5-5.

Des réactions de condensation ont lieu en quantité significative au cours de la conversion hydrothermale des composés phénoliques. L'étude des produits de condensation obtenus lors de la conversion de la monobenzone montre que l'alkylation des cycles aromatiques par des composés électrophiles comme des alcools forme des structures aromatiques polycycliques substituées par des liaisons C-C. Les produits de condensation présentent une très grande diversité en masses moléculaires et en compositions élémentaires.

Les résultats obtenus ont montré que le milieu hydrothermal de caractère oxydant est à l'origine de l'oxydation partielle des alcools en carbonyles et en acides carboxyliques.

La conversion hydrothermale des composés phénoliques s'accompagne donc de nombreuses réactions compétitives. Les connaissances acquises au cours de la conversion de ces composés modèles mono- et dimèriques sont utilisées dans l'étude menée sur la lignine dans la partie suivante.

III.2 Réactivité en conversion hydrothermale de la lignine

L'objectif de cette partie est de mettre en perspectives les résultats de la caractérisation des produits de conversion de la lignine obtenus pour les températures de 370 et 390°C avec différents de séjours compris entre 5 et 40 minutes. Les résultats seront discutés dans le but d'élaborer un schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine.

III.2.a Rendements carbone de conversion à différents temps de conversion et températures

Les bilans carbone de conversion en mode injection à 25 MPa pour les temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes, à 370 et 390°C sont respectivement présentés dans la Figure E-71 et la Figure E-72.

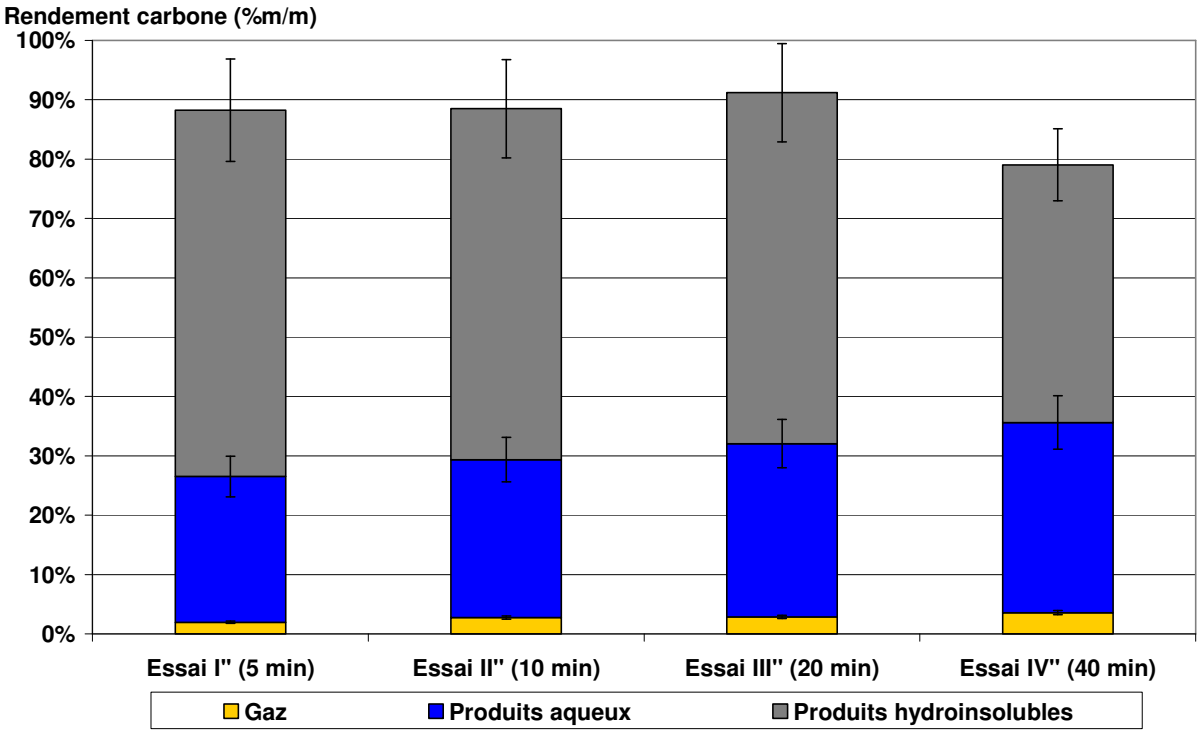


Figure E-71 : Rendements carbone des conversions hydrothermale de la lignine en mode injection, à 370°C pour différents temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes

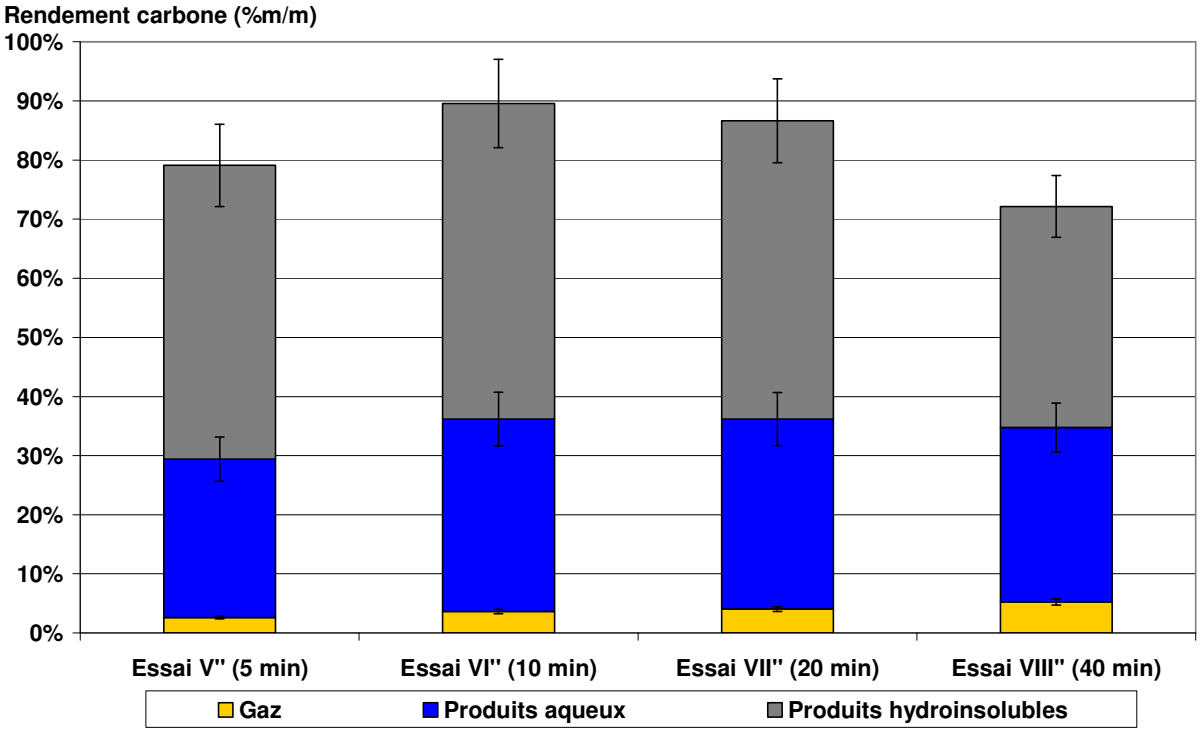


Figure E-72 : Rendements carbone des conversions hydrothermale de la lignine en mode injection, à 390°C pour différents temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes

Les bilans carbone réalisés permettent de montrer la répartition des produits de réaction dans les différentes phases gazeuse, aqueuse et hydroinsoluble. La partie du carbone initial qui n'est pas quantifiée dans les différents essais représente approximativement 20 %m/m et correspondrait principalement à des produits hydroinsolubles piégés dans

l'autoclave. Les produits hydroinsolubles provenant de la conversion de la lignine sont principalement récupérés dans le gâteau de filtration au cours de la procédure de fractionnement (HI-2 de la Figure C-2 du chapitre C). Ils représentent la moitié du carbone initial alors qu'environ un quart du carbone initial se retrouve dans les produits aqueux. Concernant les produits gazeux, ils sont présents en quantités relativement faibles par rapport aux produits condensés et représentent moins de 5 %m/m du carbone initial.

Les évolutions observées à différents temps de séjour sont relativement similaires à 370 et 390°C. Alors que les rendements en produits gazeux sont relativement constants, les rendements en produits aqueux augmentent légèrement avec le temps de réaction. Cependant, le carbone non quantifié étant principalement attribué à des produits hydroinsolubles, une légère diminution des rendements en produits hydroinsolubles semble se produire avec l'augmentation du temps de réaction. Ainsi, entre 5 et 40 minutes de réaction à 370 et 390°C, les rendements en gaz, produits aqueux et produits hydroinsolubles évoluent peu mais une légère tendance semble être observée : une légère quantité de carbone passerait de la phase hydroinsoluble à la phase aqueuse au cours du temps de réaction.

L'augmentation de la température de 370 à 390°C pour des temps de réaction identiques entraîne une augmentation des rendements carbone en produits gazeux et en produits aqueux ce qui a pour conséquence une diminution des produits hydroinsolubles (HI). Ces effets sont plus particulièrement discutés dans le Chapitre F.

III.2.b Caractérisation des produits hydroinsolubles issus des conversions de lignine

La Figure E-73 représente l'évolution en fonction du temps de réaction des compositions élémentaires sous forme d'un diagramme de van Krevelen. Ce diagramme a été construit à partir des analyses élémentaires des produits hydroinsolubles (HI) de la lignine pour la température subcritique 370°C et la température supercritique 390°C. Les produits hydroinsolubles quantifiés représentent environs 50% du carbone de la lignine initiale.

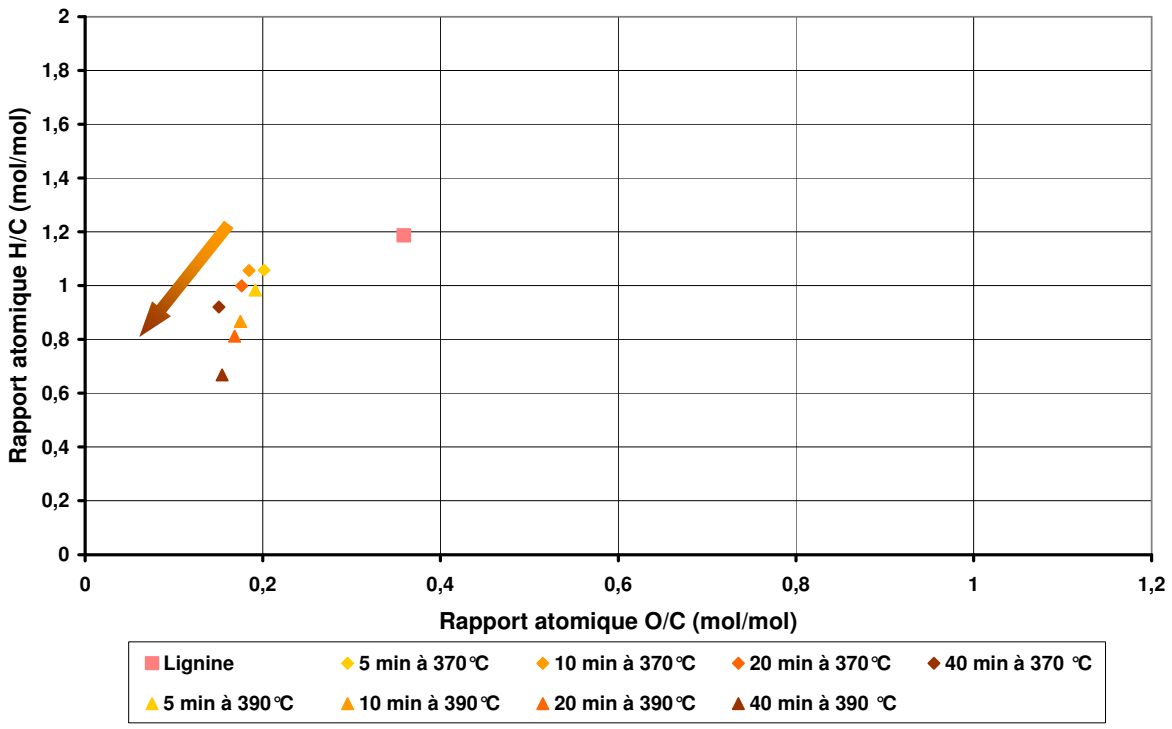


Figure E-73 : Diagramme de van Krevelen des produits hydroinsolubles (HI) de conversion de la lignine en mode injection pour différents temps de séjour et températures

Les ratios molaires H/C et O/C des produits hydroinsolubles sont plus faibles que ceux de la lignine. Les compositions élémentaires des produits hydroinsolubles correspondent à celles des composés aromatiques condensés (Figure D-7 du Chapitre D). La perte de H et de O des produits augmente au cours du temps de réaction. En condition subcritique, la diminution de la proportion d'oxygène est légèrement plus marquée qu'en supercritique. Globalement, l'évolution dans le diagramme de van Krevelen des produits avec le temps se fait approximativement selon une droite d'ordonnée à l'origine nulle et de pente -5. Cette droite correspond à un alignement observé dans le diagramme de van Krevelen des produits aqueux de conversion du bois obtenu par ESI^+-FT-ICR/MS (Droite H de la Figure D-6 du Chapitre D). Ces caractéristiques sont celles d'une évolution des compositions élémentaires des produits avec une perte d'environ 5 H pour un O et un C ou bien une perte d'environ 6 H pour un O mais pas de C. Les réactions causant ces évolutions élémentaires peuvent par exemple correspondre à des pertes simultanées de OCH_3, H_2 et H_2O subies par les produits hydroinsolubles (HI). Une petite différence de pente s'observe pour les conversions à 370°C et à 390°C. Cette différence de pente pourrait s'expliquer par des pertes dans des proportions différentes des groupements OCH_3, H_2 et H_2O. Ainsi, la conversion dans le domaine subcritique entraînerait une perte relativement plus importante en élément oxygène par rapport à la conversion supercritique. Cette différence montre bien que les réactivités sont différentes dans le domaine subcritique que dans le domaine supercritique.

De manière à étudier les environnements chimiques des carbones contenus dans les produits hydroinsolubles de conversion de la lignine, la Figure E-74 présente les spectres Echo-MAS ^{13}C RMN des produits de conversion en mode injection à 370°C.

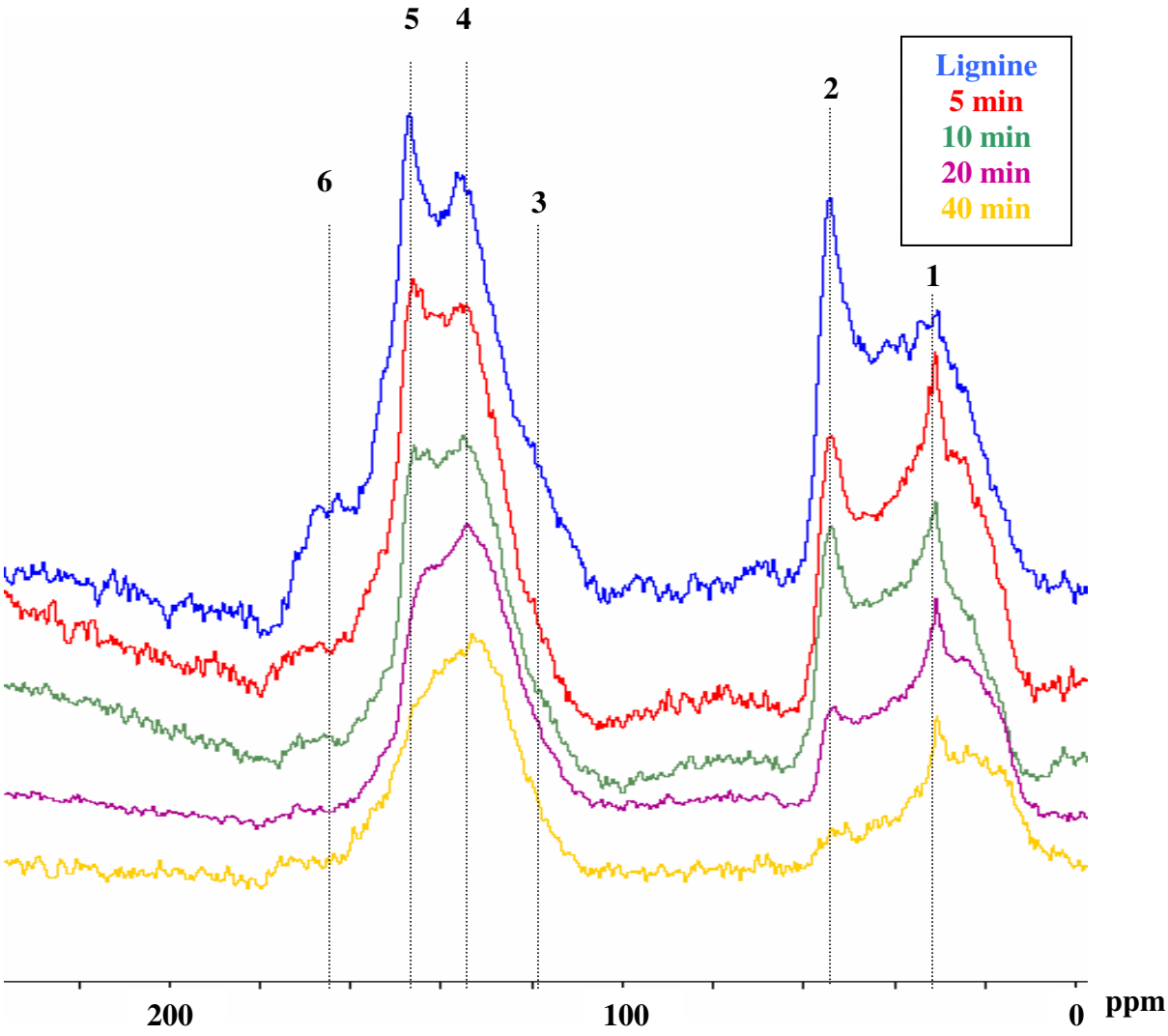


Figure E-74 : Spectres Echo/MAS ^{13}C RMN de la lignine et ses produits hydroinsolubles de conversion en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min. (Attribution du signal 1 : C-C ; 2 : C-O ; 3 : H-C=C ; 4 : C-C=C ; 5 : O-C=C ; 6 : O-C=O) (Mao et al., 2006)

La comparaison des spectres ne peut se faire que de façon qualitative car ils ont été réalisés sans étalon interne. Les spectres RMN obtenus sur les échantillons obtenus à différents temps de séjour ont été placés sur la même Figure E-74. Pour tous les spectres RMN, deux régions se distinguent (Mao et al., 2006). L'une des régions est comprise entre 0 et 60 ppm, ce qui correspond à des carbones saturés qui sont liés ou non à des hétéroatomes. L'autre région est comprise entre 110 et 180 ppm, ce qui correspond à des carbones insaturés liés ou non à des hétéroatomes. Le pic dont le déplacement chimique est de 33 ppm (1) peut être attribué à des C-H liés à d'autres carbones. Le pic de déplacement chimique de 54 ppm (2) peut être attribué à des C-O qui correspondraient principalement aux groupements méthoxyles des unités phénoliques de la lignine. Dans la zone des carbones insaturés, le pic de déplacement chimique de 136 ppm (4) peut être attribué principalement à des C-C=C qui correspondraient aux squelettes aromatiques alkylés et insaturés de la lignine alors le pic à 147 ppm (5) peut être attribué principalement aux carbones hydroxylés des cycles phénoliques de la lignine.

Dans la lignine avant conversion, d'une part le signal attribué aux liaisons C-O est plus intense que celui des liaisons C-C et d'autre part celui des liaisons O-C=C est plus intense que

celui des liaisons C-C=C. Au cours du temps de réaction, les intensités des pics dans les deux régions s'inversent. Ainsi, au cours des conversions hydrothermales étudiées, la proportion de méthoxyles diminue par rapport à celles des carbones aliphatiques. De plus, les signaux relatifs aux carbones aromatiques alkylés et/ou les carbones insaturés des squelettes carbonés augmentent fortement en comparaison avec les signaux des unités phénoliques.

La diminution des groupements méthoxyles au cours de la conversion qui est observée par RMN permet de confirmer la perte de OCH_3 qui avait été suggérée à l'aide du diagramme de van Krevelen (Figure E-73). Au vu de l'évolution des compositions élémentaires des produits hydroinsolubles dans ce diagramme, des pertes de H_2 accompagnent obligatoirement les déméthoxylations, ce qui est cohérent avec l'augmentation des motifs C-C=C observée. Ainsi, les composés hydroinsolubles deviendraient de plus en plus carbonés, insaturés et aromatiques au cours de la conversion de la lignine. Ces caractéristiques font penser à celles des résidus de conversion obtenues aux cours du phénomène de carbonisation du bois qui accompagne sa conversion thermique non oxydative (Funke and Ziegler, 2010). Ainsi, les produits de conversion hydrothermale de la lignine semblent être des résidus oligomériques provenant de la dépolymérisation de la macromolécule ligneuse et qui continuent à évoluer dans les conditions étudiées.

III.2.c Caractérisation des produits aqueux issus des conversions de lignine

- **Caractérisation par ESI$^+$-FT-ICR/MS**

La Figure E-75 présente les spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux de conversion de la lignine en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 min. Le carbone contenu dans les produits aqueux représente environs 25 %m/m du carbone initial. Les spectres de masses présentent des grandes diversités en composés. Les spectres de masse obtenus pour les autres conditions de réaction ne sont pas présentés car ils sont d'aspect similaire à ceux-ci.

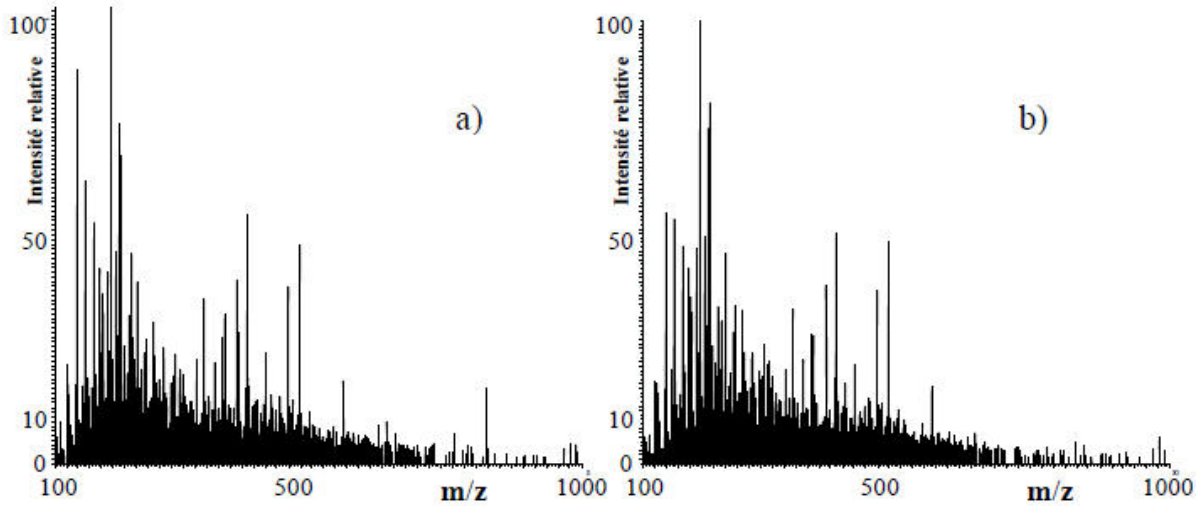


Figure E-75 : Spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux de conversion hydrothermale de la lignine en mode injection, à 25 MPa pendant 10 min et à a) 370°C et b) 390°C

Contrairement aux spectres de masse de la vanilline, ceux de la lignine présentent des distributions de pics très denses, ce qui montre une très grande diversité en masses moléculaires des composés. Les masses moléculaires des produits solubles dans la phase aqueuse sont de l'ordre de 650-850 g/mol.

- **Caractérisation par GC**

La caractérisation GC permet d'identifier et de quantifier la fraction des produits aqueux éluables par la méthode. La caractérisation par GC permet de se focaliser sur les produits de conversion hydrothermale de masses moléculaires inférieures à 200 g/mol (Annexe n°II).

De manière à déterminer la part que représentent les analytes GC identifiés par rapport à l'ensemble des produits, le Tableau E-22 et le Tableau E-23 comparent les proportion de carbone quantifiée par TOC et par GC par rapport à la quantité de carbone présent dans la lignine initiale pour les conversions en mode injection à 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min, à 370 et 390°C respectivement.

Tableau E-22 : Rendement carbone déterminé dans la phase aqueuse par TOC et dans les analytes identifiés par GC-FID après conversion de la lignine en mode injection à 370 °C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min

%m/m de C	5 min	10 min	20 min	40 min
TOC	25,1 ± 3,5	27,1 ± 3,8	29,8 ± 4,2	32,7 ± 4,6
GC	10,29 ± 1,18	14,93 ± 1,62	16,72 ± 1,83	20,00 ± 2,10

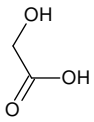
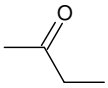
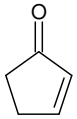
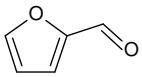
Tableau E-23 : Rendement carbone déterminé dans la phase aqueuse par TOC et dans les analytes identifiés par GC-FID après conversion de la lignine en mode injection à 390 °C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min

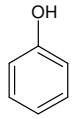
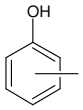
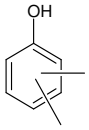
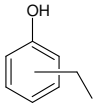
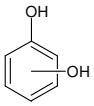
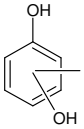
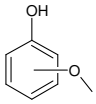
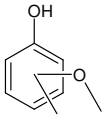
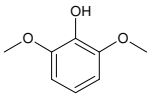
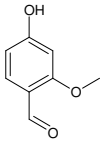
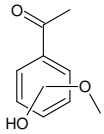
%m/m de C	5 min	10 min	20 min	40 min
TOC	27,4 ± 3,8	33,4 ± 4,7	32,8 ± 4,6	30,2 ± 4,2
GC	11,25 ± 1,22	13,19 ± 1,45	19,48 ± 2,25	24,44 ± 2,55

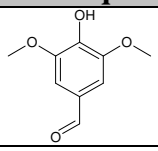
Les quantités de carbone quantifiées par TOC dans les phases aqueuses augmentent légèrement avec le temps de réaction et représentent environ 25 à 30 %m/m du carbone initialement présent dans la lignine. Cependant, les analyses GC permettent de quantifier environ 10 à 25 %m/m. La différence entre les deux mesures a tendance à diminuer avec le temps de réaction. Plusieurs causes pouvant expliquer cette différence de quantification entre le TOC et la GC ont été identifiées (Partie III.3.b du Chapitre D).

Les structures chimiques ainsi que les teneurs des principaux analytes détectés par GC sont présentés dans le Tableau E-24.

Tableau E-24 : Rendements (%m/m) des principaux analytes identifiés en GC des produits aqueux de conversion hydrothermale de la lignine en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min
Acides carboxyliques	Acide acétique		**370**	0,04 ± 0,01	0,92 ± 0,08	3,00 ± 0,27	4,40 ± 0,39
			390	0,89 ± 0,08	2,22 ± 0,20	1,06 ± 0,09	4,80 ± 0,43
	Acide glycolique		**370**	n.q.	1,05 ± 0,09	1,20 ± 0,11	2,29 ± 0,20
			390	0,80 ± 0,07	1,19 ± 0,11	1,24 ± 0,11	3,01 ± 0,27
	Autres acides carboxyliques		**370**	1,48 ± 0,13	1,30 ± 0,12	0,34 ± 0,03	0,51 ± 0,05
			390	0,55 ± 0,05	0,55 ± 0,05	0,45 ± 0,04	0,80 ± 0,07
Hydroxy-carbonyles linéaires à 2-6 C	Acétone		**370**	1,30 ± 0,20	1,16 ± 0,18	1,92 ± 0,29	1,30 ± 0,20
			390	0,86 ± 0,13	1,93 ± 0,29	4,25 ± 0,65	1,29 ± 0,20
	Butanone		**370**	0,12 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,22 ± 0,03
			390	0,14 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,20 ± 0,03	0,26 ± 0,04
	2-Méthyl-propanal		**370**	0,13 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,15 ± 0,02
			390	0,17 ± 0,03	0,13 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,02
	Autres hydroxycarbonyles linéaires à 2-6C		**370**	0,73 ± 0,11	0,74 ± 0,11	0,62 ± 0,09	0,71 ± 0,11
			390	0,42 ± 0,06	0,52 ± 0,08	0,54 ± 0,08	0,51 ± 0,08
Carbonyles cycliques à 4-9 C	2-Cyclo-pentènone		**370**	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01
			390	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	Autres carbonyles cycliques à 4-9C		**370**	0,16 ± 0,02	0,28 ± 0,04	0,28 ± 0,04	0,38 ± 0,06
			390	0,17 ± 0,03	0,17 ± 0,03	0,26 ± 0,04	0,43 ± 0,07
Furanes	Furfural		**370**	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01	n.q.
			390	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01	n.q.
	Autres furanes		**370**	0,24 ± 0,04	0,04 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,03 ± 0,01
			390	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,20 ± 0,03	0,28 ± 0,04

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min
Composés benzèniques substitués par des fonctions oxygénées	Phénol		**370**	0,55 ± 0,06	0,89 ± 0,09	0,96 ± 0,10	1,11 ± 0,11
			390	0,54 ± 0,06	0,48 ± 0,05	0,93 ± 0,10	1,03 ± 0,11
	Crésol		**370**	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,29 ± 0,03
			390	0,15 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,37 ± 0,04	0,55 ± 0,06
	Diméthyl-phénol		**370**	n.q.	n.q.	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01
			390	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,09 ± 0,01
	Ethyl-phénol		**370**	0,56 ± 0,06	0,92 ± 0,09	0,86 ± 0,09	1,05 ± 0,11
			390	0,73 ± 0,07	0,64 ± 0,06	1,11 ± 0,11	1,30 ± 0,13
	Benzène-diol		**370**	0,20 ± 0,02	0,51 ± 0,05	0,86 ± 0,09	1,61 ± 0,16
			390	0,36 ± 0,04	0,48 ± 0,05	1,23 ± 0,12	2,07 ± 0,21
	Méthyl-benzène-diol		**370**	0,04 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,19 ± 0,02	0,43 ± 0,04
			390	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,45 ± 0,05	0,98 ± 0,10
	Méthoxy-phénol		**370**	1,24 ± 0,12	1,80 ± 0,18	1,51 ± 0,15	1,16 ± 0,12
			390	1,27 ± 0,13	1,01 ± 0,10	1,40 ± 0,14	1,04 ± 0,10
	Méthyl-méthoxy-phenol		**370**	0,24 ± 0,02	0,41 ± 0,04	0,38 ± 0,04	0,38 ± 0,04
			390	0,37 ± 0,04	0,37 ± 0,04	0,57 ± 0,06	0,45 ± 0,05
	Syringol		**370**	0,92 ± 0,09	1,19 ± 0,12	0,74 ± 0,07	0,35 ± 0,04
			390	1,01 ± 0,10	0,67 ± 0,07	0,85 ± 0,09	0,49 ± 0,05
	Vanilline		**370**	0,17 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,04 ± 0,01	nq.
			390	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,05 ± 0,01
	Hydroxy-méthoxy-acétophén-one		**370**	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01
			390	0,15 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,23 ± 0,01
	Syring-aldéhyde		**370**	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,04 ± 0,01

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min
			**390**	0,12 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01
	Autres composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées		**370**	1,75 ± 0,18	2,65 ± 0,27	2,84 ± 0,28	3,40 ± 0,34
			390	2,20 ± 0,22	1,97 ± 0,20	3,84 ± 0,38	4,52 ± 0,45
Total analytes identifiés			**370**	10,29 ± 1,18	14,93 ± 1,62	16,72 ± 1,83	20,00 ± 2,10
			390	11,25 ± 1,22	13,19 ± 1,45	19,48 ± 2,25	24,44 ± 2,55

n.q. : non quantifiable

Les produits aqueux de conversion de la lignine quantifiés par GC appartiennent principalement à la famille chimique des composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées. Des composés linéaires oxygénés ayant un nombre de carbone inférieur à 6 sont aussi détectés en quantités significatives. Les acides carboxyliques et les hydroxycarbonyles ont tous une évolution principalement croissante et relativement semblable. Cependant, les différents composés benzéniques substitués ont des rendements qui évoluent différemment avec le temps de réaction. En effet, les composés méthoxylés comme les méthoxyphénols, la vanilline, le syringuol, le syrigaldéhyde et les hydroxy-méthoxy-acétophénones sont en fortes proportions au début des conversions puis leur quantité diminue au cours du temps, des maxima pouvant être observés à 10 ou 20 min. Quant au phénol et au benzènediol, leur quantité augmente avec le temps de séjour ainsi que les composés alkylés comme les crésols, les diméthyl-benzènediols, les éthyl-phénols, les méthyl-benzènediols et les méthoxy-méthyl-phénols. Les évolutions des rendements de ces composés sont similaires à 370 et à 390°C.

De manière à étudier les évolutions des rendements par famille chimique, la Figure E-76 et la Figure E-77 présentent les rendements déterminés par GC dans les phases aqueuses de conversion de la lignine à 370 et 390°C respectivement.

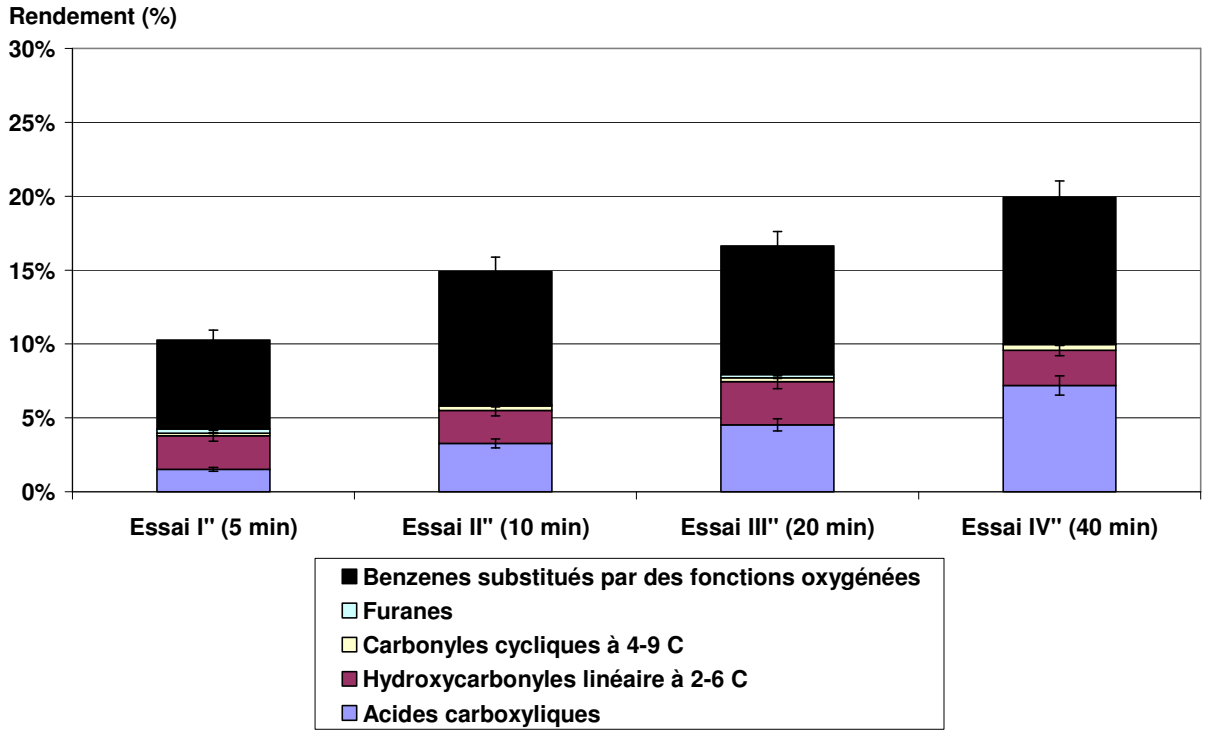


Figure E-76 : Evolutions des rendements en famille chimique des analytes identifiés par GC dans les phases aqueuses de conversion de la lignine en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min

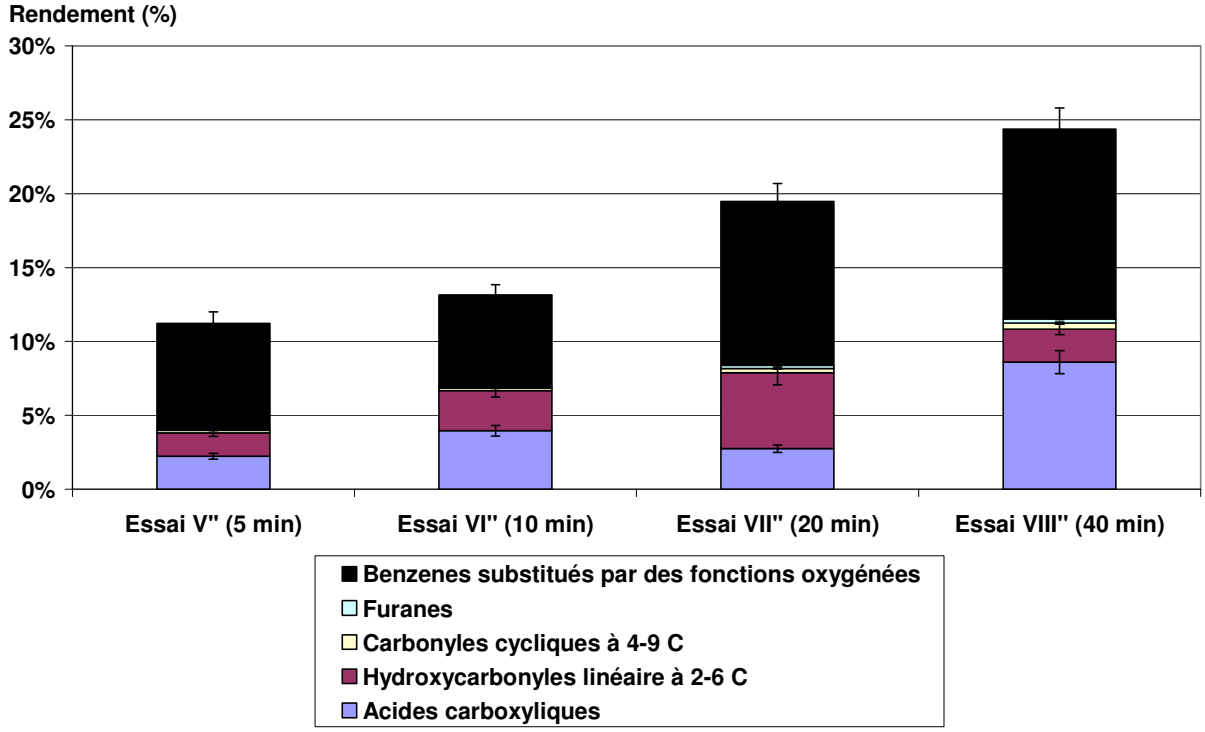


Figure E-77 : Evolutions des rendements en famille chimique des analytes identifiés par GC dans les phases aqueuses de conversion de la lignine en mode injection à 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 min

Les rendements des familles chimiques évoluent de façon semblable à 370 et à 390°C avec une augmentation des composés benzéniques substitués, des hydroxycarbonyles linéaires

et des acides carboxyliques au cours du temps de réaction. La discussion sur les effets des variations de température du domaine subcritique au domaine supercritique va être faites dans le Chapitre F.

Bien que la méthode GC mise au point dans ce travail de thèse ne décrive que partiellement la composition des effluents, le détail moléculaire et quantitatif des produits aqueux apporte des informations pertinentes pour l'élaboration du schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine. Finalement, le but de la partie suivante est de proposer et de discuter du schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine élaboré au cours de cette thèse.

III.3 Discussion sur le schéma réactionnel de conversion hydrothermale de la lignine

La conversion hydrothermale de la lignine est à l'origine de la formation de produits dont la caractérisation met en évidence une très grande polydispersité en masses moléculaires et en structures chimiques. Ainsi, la lignine se convertit selon un schéma complexe faisant intervenir de nombreuses voies réactionnelles.

L'étude des conversions des composés modèles phénoliques mono- et dimériques a montré qu'il existait une compétition entre des réactions de fragmentations et de condensations. Les résultats obtenus ont montré que les structures aromatiques sont relativement stables dans le milieu hydrothermal et que leurs évolutions chimiques se font principalement au niveau de leurs substituants. De plus, la rupture des liaisons éthers se fait beaucoup plus facilement que celle des liaisons C-C. La conversion de la monobenzone a montré que les structures aromatiques subissent aussi des alkylations à l'origine de composés de hautes masses moléculaires. Ces données sont cohérentes avec les schémas réactionnels proposés par les auteurs de la littérature qui suggèrent aussi une compétition entre les réactions de fragmentations et de condensations au cours des conversions hydrothermales des composés phénoliques (Partie IV.2. du chapitre A).

Les résultats obtenus dans cette étude sur les conversions hydrothermales de la lignine permettent de proposer un schéma réactionnel sur la base des schémas proposés dans la littérature (Figure E-78). De plus, les résultats de cette étude permettent de suggérer les voies réactionnelles qui seraient prépondérantes dans les conditions étudiées.

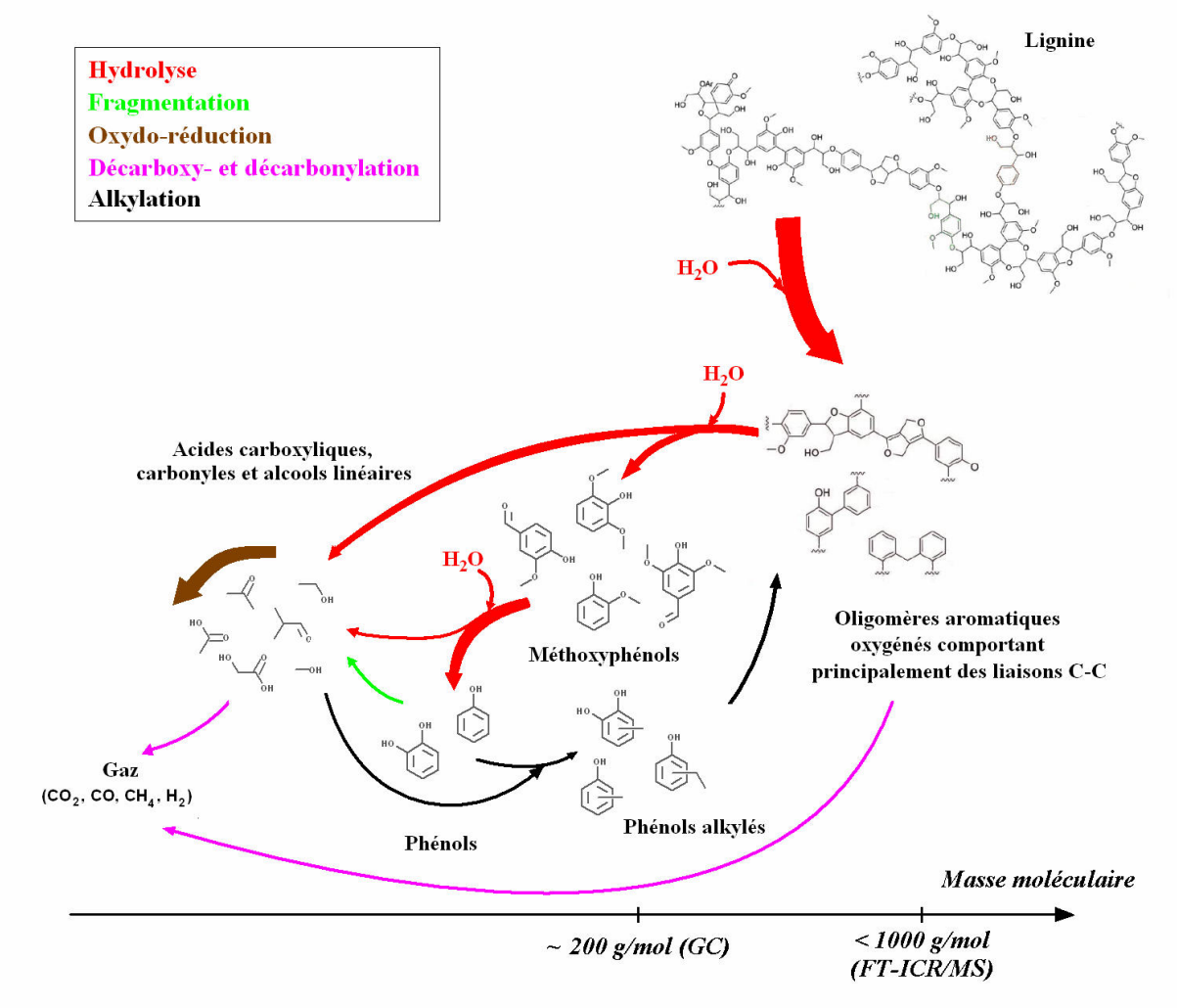


Figure E-78 : Schéma réactionnel de la conversion hydrothermale de la lignine (→, ▬▶ : prédominance des voies réactionnelles)

La lignine est à l'origine de trois types de produits : des composés de hautes masses moléculaires insolubles dans l'eau, des composés aromatiques monomériques partiellement solubles dans l'eau et des fragments de faibles masses moléculaires solubles dans l'eau ou à l'état gazeux.

Les rendements carbone de réaction montrent que les principaux produits sont des composés hydroinsolubles. Il a été montré dans le Chapitre D que les produits hydroinsolubles ont des masses moléculaires très importantes pouvant aller au moins jusqu'à 1000 g/mol. L'analyse compositionnelle de ces produits montre qu'ils se trouvent dans la zone des composés aromatiques condensés du diagramme de van Krevelen. La structure aromatique de ces composés est confortée par le spectre RMN qui montre une proportion importante de liaisons C=C. Ainsi, les produits hydroinsolubles seraient des composés oligomériques comportant plusieurs unités aromatiques. La formation de tels composés peut s'expliquer par une voie réactionnelle de dépolymérisation partielle de la lignine. En effet, la lignine est un matériau macromoléculaire constitué d'unités alkyl-méthoxy-phénols liées par des liaisons intermonomériques éthers et C-C. Ainsi, dans le milieu hydrothermal, la lignine réagirait donc préférentiellement au niveau de ses liaisons éthers et il en résulterait comme

principaux produits de réaction un ensemble de composés hydroinsolubles comportant un nombre très variable d'unités aromatiques liées principalement par des liaisons C-C.

L'étude des caractéristiques physicochimiques des produits hydroinsolubles montre qu'elles évoluent au cours du temps de réaction dans les conditions hydrothermales étudiées. L'analyse élémentaire des produits hydroinsolubles ainsi que leur analyse Echo/MAS ^{13}C RMN montrent que par rapport à la lignine initiale, d'une part les produits hydroinsolubles subissent une perte d'oxygène au cours de la conversion et d'autre part ils deviennent de plus en plus riches en liaisons entre atomes de carbone au détriment des liaisons éthers. Par conséquent, les produits hydroinsolubles deviennent de plus en plus « condensés » au cours des conversions dans le sens où ils possèdent proportionnellement de plus en plus de liaisons entre atomes de carbone et de moins en moins de liaisons éther. Ces évolutions sont cohérentes avec le schéma réactionnel présenté dans la Figure E-78 qui fait intervenir une compétition entre les réactions de fragmentations qui rompent principalement les liaisons C-O et les réactions de condensation qui forment des C-C par alkylation.

Dans le cas de la compétition entre fragmentations et condensations, il se pose la question de l'importance d'une voie réactionnelle par rapport à l'autre dans les conditions qui ont été étudiées dans ce travail de thèse. Les rendements en produits hydroinsolubles diminuent légèrement au cours du temps de réaction alors que ceux en produits aqueux augmentent simultanément. Par conséquent, la voie réactionnelle dominante observée serait la dépolymérisation. Cette observation permet de soutenir le schéma réactionnel proposé par Fang et al. en 2008 plutôt que celui de Wahyudiono et al. en 2008 (Partie IV.2.d. du chapitre A).

L'hydrolyse des liaisons éthers des composés oligomériques produit des composés de plus faibles masses moléculaires qui peuvent être solubles dans l'eau et caractérisables par GC. Deux familles de composés peuvent être distinguées : les composés aromatiques monomériques et les fragments linéaires comportant des fonctions alcools, carbonyles et acides carboxyliques qui ont des nombres d'atome de carbone faibles.

Parmi les produits aqueux aromatiques, trois groupes peuvent être faits à partir de la nature de leurs substituants : les composés phénoliques méthoxylés, les composés phénoliques alkylés et les autres composés phénoliques. Les analyses GC montrent que les rendements des composés phénoliques méthoxylés ont une évolution soit décroissante soit avec un maximum au cours du temps de réaction, alors que ceux des composés phénoliques hydroxylés et méthoxylés augmentent. Ces évolutions sont cohérentes avec celles observées par Wahyudiono et *al*. en 2008 qui ont étudié la conversion hydrothermale d'une lignine alcaline en réacteur batch à 350 et 400°C, à 30 MPa, avec une vitesse de chauffe d'environs 3 min et entre 5 et 240 min (Wahyudiono et *al*., 2008). Ces évolutions montrent que les méthoxyphénols sont produits lors de la dépolymérisation partielle de la lignine et de ses résidus oligomériques et qu'ils sont à leur tour hydrolysés au niveau de leurs groupements méthoxyles pour former des composés phénoliques plus ou moins hydroxylés. L'étude de la réactivité de la vanilline permet de soutenir ce schéma réactionnel du fait qu'elle a montré que la liaison éther du groupement méthoxyle pouvait s'hydrolyser mais avec une vitesse plus faible que la liaison benzyléther de la monobenzone.

La provenance des composés oxygénés linéaires dans les phases aqueuses peut être multiples. Par exemple, du méthanol est produit au cours des déméthoxylations et des composés oxygénés linéaires comme l'acétone ont été retrouvés au cours des conversions hydrothermales des composés phénoliques modèles. Ainsi, ces composés proviendraient aussi de la fragmentation des composés benzéniques. Les rendements importants en acides

carboxyliques et en CO_2 pourraient s'expliquer par le caractère oxydant du milieu hydrothermal qui a été observé à la fois lors de la conversion de la vanilline et celle de la monobenzone.

Les composés oxygénés comme les alcools, les carbonyles et les acides carboxyliques sont des composés électrophiles. Ils forment un mélange complexe avec des composés aromatiques nucléophiles et peuvent donc se condenser ensemble par alkylation et acylation. Ce type de réaction a été mis en évidence au cours de la conversion de la monobenzone où le benzylalcool a tendance à se condenser sur les cycles aromatiques pour donner des structures polybenzylées. L'augmentation des rendements GC observés pour les composés phénoliques alkylés est cohérente avec la présence de réactions de condensation par alkylation et acylation des composés phénoliques hydroxylés. De plus, les résultats GC de la conversion de la lignine montrent que parmi les crésols, l'isomère majoritaire est celui substitué en *ortho*, suivi de celui en *para* alors que seulement des traces de l'isomère *méta* peuvent se distinguer. Or, la réaction d'alkylation est régiosélective et la position préférentielle de substitution se trouve en *ortho* du fait de l'implication du groupement hydroxyle du phénol dans une réaction concertée (Sato et *al*., 2002a; Sato et *al*., 2001; Sato et *al*., 2002b). Ainsi, ces résultats confirment que des réactions d'alkylation des composés aromatiques ont lieu au cours de la conversion hydrothermale de la lignine et qu'elles sont donc à l'origine d'une augmentation des masses moléculaires des produits aromatiques.

III.4 Conclusion sur la réactivité des composés ligneux

La réactivité des composés ligneux a été étudiée à l'aide de composés modèles mono- et dimériques phénoliques ainsi que d'une lignine technique sous sa forme macromoléculaire. Ces composés ont été convertis dans différentes conditions de température et de temps de séjour en mode injection.

La caractérisation des produits a montré que la conversion hydrothermale de ces composés ligneux s'accompagne d'une compétition entre des réactions de fragmentation et des réactions de condensation. Les voies réactionnelles mises en évidence montrent que les fragmentations se font principalement au niveau des liaisons éthers et que les condensations se font par alkylation des cycles aromatiques. Ces données sont cohérentes avec les connaissances décrites dans la littérature.

Par rapport à l'étude bibliographique, notre travail expérimental permet de comparer les réactivités de différentes charges phénoliques converties dans des conditions identiques. Les résultats ont montré notamment que le 2,2'-biphénol est moins réactif que la vanilline qui l'est moins que la monobenzone. Ainsi, il en découle que les liaisons éthers intermonomériques de la lignine sont les plus réactives et se rompent généralement plus facilement que les liaisons méthoxyles, elles même plus réactives que les liaisons C-C intermonomériques. De plus, la caractérisation structurale des produits de condensation de la monobenzone a permis de démontrer l'existence de composés pluribenzylés de hautes masses moléculaires provenant de réactions de condensation par alkylation des cycles benzéniques. Enfin, les conversions de la lignine macromoléculaire ont permis de montrer l'importance de la voie de fragmentation par rapport à la voie de condensation dans les conditions étudiées. Une discordance existe dans la littérature entre les schémas qui expliquent la formation des résidus solides principalement par les réactions de condensation et ceux qui expliquent leur formation par une dépolymérisation partielle significative. Dans les conditions de cette étude, la voie réactionnelle qui serait principalement à l'origine des résidus solides serait la

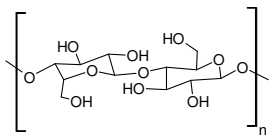
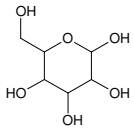
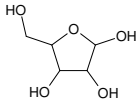
dépolymérisation partielle de la macromolécule ligneuse, les résidus devenant de plus en plus « carbonés » et aromatiques sous l'effet combiné de la rupture préférentielle des liaisons éthers et des réactions de condensation.

L'influence du domaine sub- et supercritique sur les voies réactionnelles ne sera pas discutée dans ce chapitre. Elle fera l'objet du prochain chapitre F. La suite de ce chapitre est consacrée à l'élaboration du schéma réactionnel des composés glucidiques.

IV Étude de la réactivité des glucides

Bien que la réactivité des glucides soit la plus étudiée de la littérature et la mieux connue à ce jour (Partie IV.1. du Chapitre A), leur schéma réactionnel n'est pas encore totalement établi. L'étude bibliographique a mis en évidence que des lacunes proviennent principalement de la difficulté à caractériser l'ensemble des produits de réaction. Au cours de ce travail de thèse, une approche analytique multi-technique a été développée comme ça a été expliqué dans le chapitre D sur différentes charges. Elle va nous permettre ici d'étudier la réactivité de différentes charges glucidiques dans différentes conditions hydrothermales (Tableau E-25). Les résultats obtenus vont être discutés dans le but d'actualiser le schéma réactionnel de conversion hydrothermale des glucides décrit dans la littérature.

Tableau E-25 : Liste des essais de l'étude de la réactivité des composés glucidiques

Essai	Mode de conversion	Temps de séjour (min)	Température (°C)	Charge	Structure chimique
II	Batch	30 (dont 20 min de chauffe)	370	Cellulose Whatman	
VI				Cellulose Avicell	
IV				Glucose	
I'	Injection	5			
II'		10			
III'		20			
IV'		40			
V'		5	390		
VI'		10			
VII'		20			
VIII'		40			
IX'		10	370	Xylose	
X'		10	390		

Dans un premier temps, les résultats obtenus au cours des conversions en mode batch de la cellulose et du glucose vont être présentés de manière à comparer les réactivités du polymère et de son monomère. Puis suivront les conversions du glucose et du xylose en mode injection à une température subcritique ainsi qu'une température supercritique. L'évolution des rendements avec le temps de séjour sera étudiée dans le cas du glucose et servira à l'élaboration du schéma réactionnel de la conversion hydrothermale des glucides.

IV.1 Réactivité des glucides poly- et monomériques

Les bilans carbone des conversions en mode batch du glucose et de deux celluloses (qui diffèrent par leur granulométrie, degré de polymérisation et taux de cristallinité) (Annexe n°I) sont présentés dans la Figure E-79.

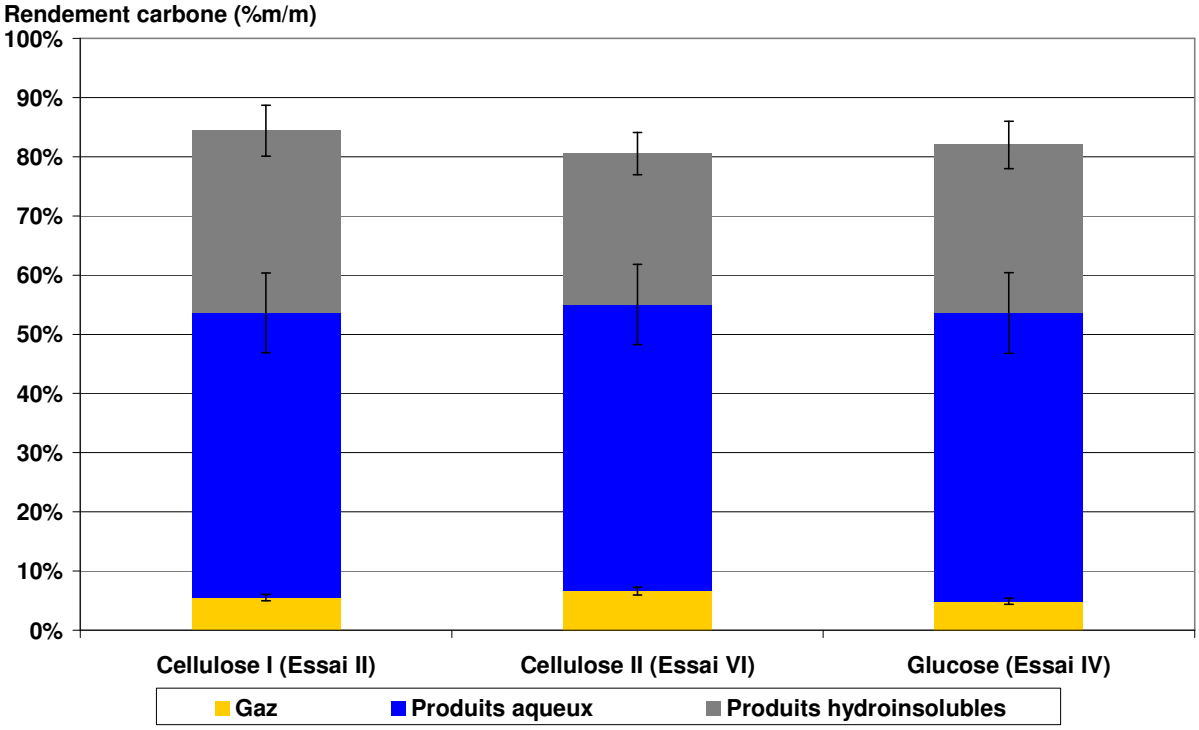


Figure E-79 : Bilans carbone de conversion hydrothermale des celluloses et du glucose en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

Pour les trois conversions, les rendements carbone sont d'environ 80 %m/m et sont remarquablement similaires. Les 20 %m/m de carbone non quantifiés peuvent principalement être attribués à des produits hydroinsolubles non récupérables qui sont principalement des composés restants sur les parois de l'autoclave (HI-3 de la figure C-2 du Chapitre C). Les produits hydroinsolubles sont en quantité significativement moins importante que lors des conversions de la lignine, la fraction quantifiée représentant environ 30 %m/m du carbone de la charge glucidique. Ces produits hydroinsolubles proviennent aussi d'un phénomène de séparation de phases entre l'eau et les produits organiques hydrophobes de par leurs masses moléculaires importantes (Partie IV. du Chapitre D). Les rendements carbone en produits gazeux sont tous similaires et de l'ordre de 5 %m/m et les produits aqueux représentent 50 %m/m du carbone de la charge glucidique.

La caractérisation des produits de conversion des celluloses et du glucose fait apparaître des propriétés et des rendements similaires (Chapitre D). Ceci est particulièrement vérifié pour les rendements des produits aqueux obtenus par GC (Figure E-80).

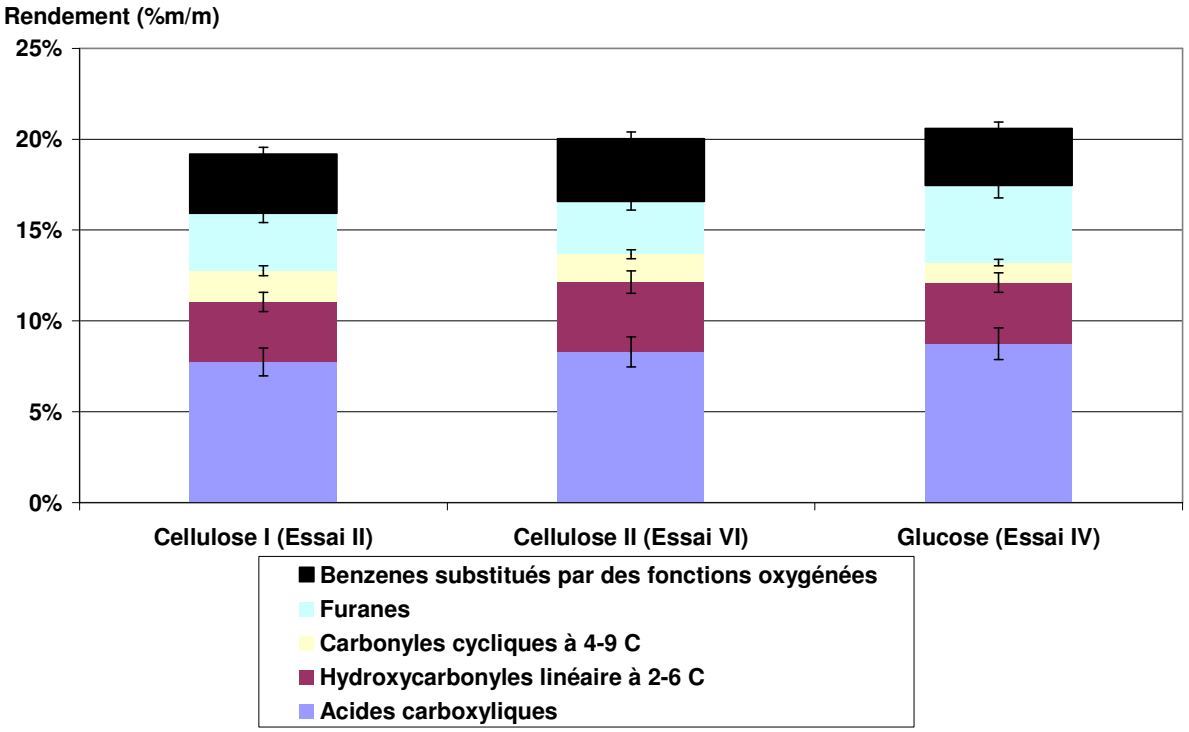


Figure E-80 : Rendements des produits aqueux par famille chimique des conversions des celluloses et du glucose en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

Les celluloses ont des propriétés différentes en termes de granulométrie, degré de polymérisation et de taux de cristallinité. Ainsi, dans les conditions de réaction étudiées, ces propriétés ne semblent pas influencer les rendements carbone de réaction ni les propriétés et rendements des produits. De plus, la conversion du glucose aboutit aussi aux mêmes produits et dans les mêmes quantités que les celluloses. Par conséquent, les résultats montrent que la cellulose polymérique et le glucose qui est son unité monomérique ont la même réactivité dans les conditions étudiées. L'intérêt du glucose par rapport à la cellulose est qu'il est soluble dans l'eau et qu'il peut être converti en mode injection. Ainsi, le glucose a été utilisé comme composé modèle pour étudier la réactivité de la cellulose.

IV.2 Produits de conversion des oses glucose et xylose

La nature polymérique et semi-cristalline de la cellulose n'influençant pas significativement les rendements de conversion dans les conditions de réaction étudiées, l'étude des produits de conversion des glucides s'est portée sur le glucose et le xylose qui sont les unités monomériques principales de la fraction holocellulosique. Le glucose et le xylose ont respectivement 6 et 5 atomes de carbone (hexose et pentose). La nature monomérique de ces oses permet de simplifier le matériel lignocellulosique étudié car contrairement aux polymères qui sont polydisperses en masses moléculaires, ils permettent d'étudier la conversion hydrothermale d'une charge bien définie en termes de structure et de masses moléculaires. De plus, les oses sont solubles dans l'eau dans les conditions ambiantes, ce qui rend possible leur conversion en mode injection. Or le mode injection a beaucoup d'avantages par rapport au mode batch pour l'étude des réactivités car il permet d'étudier des temps de séjour courts (quelques minutes) et de réaliser des conversions dans des températures supercritiques en limitant le temps de passage dans le domaine subcritique pour atteindre les

conditions de travail. Ainsi, maîtriser ce paramètre expérimental de vitesse de chauffe est un atout pour l'étude de la réactivité des glucides car l'étude bibliographique a montré qu'il avait une forte influence sur les rendements et que les glucides très réactifs se convertissaient lors du traitement hydrothermal dès les premières secondes du traitement (Partie IV.1.c. du chapitre A).

IV.2.a Différence de réactivité du glucose et du xylose

- **Bilans carbones**

La Figure E-81 présente les rendements carbone des conversions du glucose et du xylose en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes.

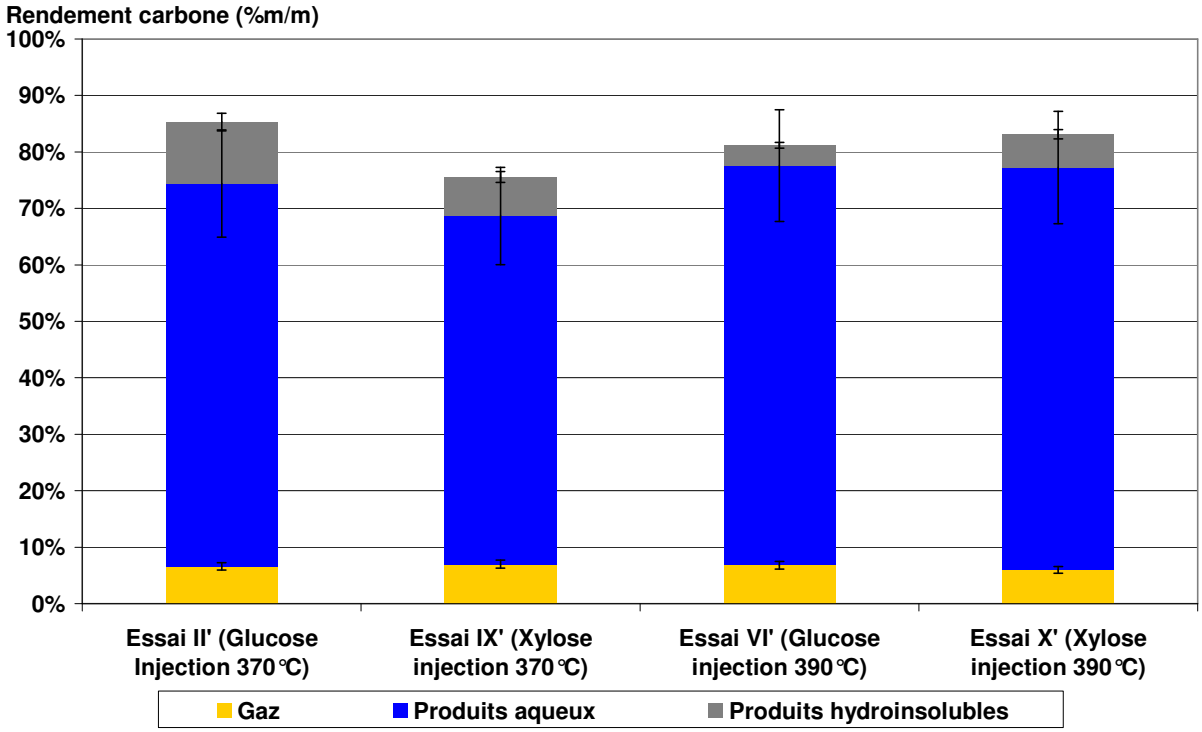


Figure E-81 : Bilans carbone de conversion hydrothermale du glucose et du xylose en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 min et en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 min

Les rendements carbone sont d'environ 80 %m/m : les 20 %m/m de carbone non quantifiés peuvent principalement être attribués à des produits hydroinsolubles (HI) non récupérables. Comme dans le cas des conversions en mode batch, les produits hydroinsolubles sont principalement des composés restants sur les parois de l'autoclave (HI-3). Les produits hydroinsolubles quantifiée représentant environ moins de 10 %m/m du carbone de la charge glucidique. Il est important de souligner que les rendements en produits aqueux représentent environ 70 %m/m du carbone initialement contenu dans la charge glucidique ce qui est bien plus important que pour les conversions en mode batch. Les rendements carbone en produits gazeux sont tous similaires et de l'ordre de 5 %m/m.

Les rendements carbone des conversions du xylose en mode injection montrent aux incertitudes de mesure près, des rendements similaires avec les conversions du glucose. Cependant, de manière à comparer les réactivités du glucose et du xylose, une caractérisation

plus détaillée des produits de conversion est nécessaire. Les composés aqueux étant les principaux produits de conversion des oses, la caractérisation des produits de conversion décrite dans ce paragraphe est donc principalement portée sur les composés aqueux.

- **Caractérisation ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux**

La Figure E-82 présente les spectres de masses ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux de conversion du glucose et du xylose en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes.

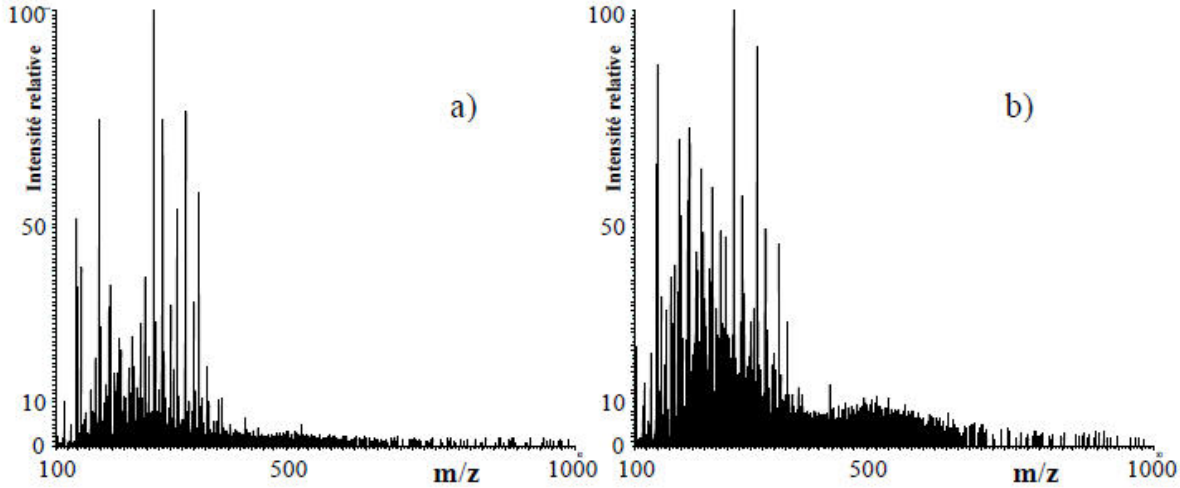


Figure E-82 : Spectres de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux de conversion en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes du a) glucose et du b) xylose

Les spectres de masse des produits aqueux du glucose et du xylose ont des aspects communs. Bien que la distribution de pics comprise approximativement entre 400 et 700 Th soit plus intense dans le cas de la conversion du xylose, le spectre de masse ne traduit pas une abondance plus prononcée de ces composés que dans le cas du glucose car la méthode analytique n'est pas quantitative. Des distributions de pics s'observent jusqu'à des m/z de 550-750 Th dans les deux échantillons comme c'était le cas pour les conversions en mode batch (Partie II.2.a. du Chapitre D). Ainsi, les produits aqueux de conversion des oses ont des caractéristiques semblables dans la mesure où ils sont très nombreux et polydisperses en masses moléculaires.

La présence de plusieurs pics pour une même masse nominale, et ce sur une grande gamme de m/z, démontre une importante diversité en composition élémentaire des ions. Ainsi, par opposition aux caractéristiques des produits de conversion de la vanilline et de la monobenzone, les spectres de masse des composés monomériques glucidiques traduisent la présence des produits aqueux qui possèdent une très grande diversité en terme de structure chimique.

Les ions étant monochargés (Annexe n°II), les m/z mesurés correspondent aux masses moléculaires des ions détectés. Les produits aqueux de conversion ont donc des masses moléculaires pouvant aller au moins jusqu'à 550 u. Par ESI$^+$, les oses s'ionisent additionnés soit d'un proton, soit de sodium ou alors de potassium (Annexe n°II). Ainsi, chaque ose est à l'origine de trois pics qui sont mesurés à des m/z qui correspondent à la valeur de la masse molaire de l'ose additionné respectivement de 1, 23 et 39 u. Le glucose et le xylose sont donc respectivement détectés aux valeurs de m/z 181, 203, 219 et 151, 173, 189 u. Des produits de

conversion étant détectés à des m/z plus importants que les charges de départ, les phases aqueuses de conversion hydrothermale des oses contiennent des composés de plus hautes masses moléculaires que les oses de départ. Ceci traduirait donc l'existence de réactions de condensation.

- **Caractérisation GC des produits aqueux**

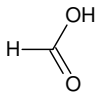
La méthode GC développée dans ce travail permet de se focaliser sur la fraction des produits aqueux qui est éluable. Le Tableau E-26 présente les quantités de carbone quantifiées par TOC et par GC dans les phases aqueuses de conversion du glucose et du xylose. Ces valeurs sont normalisées par rapport à la quantité de carbone initialement contenu dans la charge glucidique.

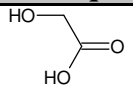
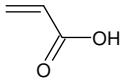
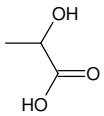
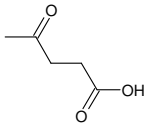
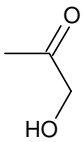
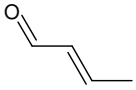
Tableau E-26 : Proportion massique (%m/m) du carbone initialement présent dans le glucose et le xylose qui est détecté dans la phase aqueuse par TOC et par GC-FID dans les analytes identifiés après conversion en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

% m/m de C	Injection glucose 370°C	Injection glucose 390°C	Injection xylose 370°C	Injection xylose 390°C
TOC	69,3 ± 9,7	72,4 ± 10,1	63,1 ± 8,8	73,2 ± 10,2
GC	59,8 ± 5,9	54,3 ± 5,4	55,0 ± 5,5	60,7 ± 6,4

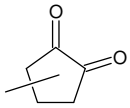
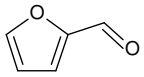
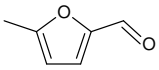
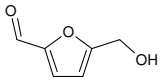
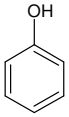
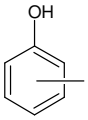
Environ 5 à 15 %m/m du carbone initialement contenu dans la charge glucidique qui ont été détectés par mesure du TOC dans les phases aqueuses ne sont pas quantifiés par GC. Ce carbone non quantifié par GC peut avoir plusieurs origines (Partie III.3.b du Chapitre D). Cependant, les produits de conversion des glucides se trouvant majoritairement dans les phases aqueuses, les analytes identifiés de la méthode GC correspondent donc à une part importante des produits de conversion des oses. De manière à comparer les produits du glucose et du xylose obtenus dans des conditions de réaction identiques, les structures et les rendements des principaux analytes provenant des conversions en mode injection sont décrits dans le Tableau E-27.

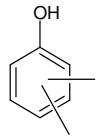
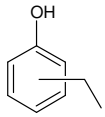
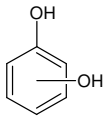
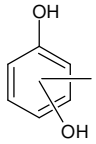
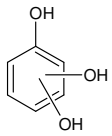
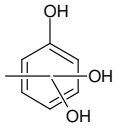
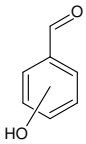
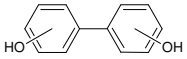
Tableau E-27 : Rendements (%m/m) des principaux analytes identifiés en GC des produits aqueux de conversion hydrothermale du glucose en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes et du xylose en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes

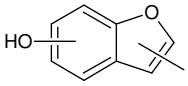
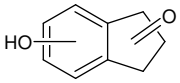
Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
Acides Carboxyliques	Acides Formiques		**370**	0,34 ± 0,03	0,51 ± 0,05	0,31 ± 0,03	0,40 ± 0,04	0,16 ± 0,02
			390	0,12 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,36 ± 0,04	0,34 ± 0,03
	Acide Acétique		**370**	2,23 ± 0,20	2,59 ± 0,23	0,99 ± 0,09	3,43 ± 0,31	4,00 ± 0,36
			390	0,40 ± 0,04	0,90 ± 0,08	0,35 ± 0,03	4,57 ± 0,41	0,54 ± 0,05
	Acide Glycolique		**370**	40,4 ± 3,6	37,9 ± 3,4	20,3 ± 1,8	17,8 ± 1,6	32,4 ± 2,9

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
			**390**	42,1 ± 3,8	37,3 ± 3,3	23,6 ± 2,1	1,70 ± 0,15	35,0 ± 3,1
	Acide Acrylique		**370**	2,62 ± 0,23	2,85 ± 0,25	2,25 ± 0,20	1,82 ± 0,16	4,20 ± 0,38
			390	1,03 ± 0,09	0,56 ± 0,05	1,41 ± 0,13	1,99 ± 0,18	0,34 ± 0,03
	Acide Lactique		**370**	4,01 ± 0,36	4,25 ± 0,38	2,04 ± 0,18	0,72 ± 0,06	2,74 ± 0,24
			390	7,34 ± 0,66	3,96 ± 0,35	2,26 ± 0,20	0,40 ± 0,04	6,40 ± 0,57
	Acide Lévulinique		**370**	1,17 ± 0,10	1,24 ± 0,11	1,55 ± 0,14	1,59 ± 0,14	1,14 ± 0,10
			390	0,95 ± 0,08	1,17 ± 0,10	1,19 ± 0,11	1,47 ± 0,13	1,15 ± 0,10
	Autres acides carboxyliques		**370**	0,53 ± 0,05	0,76 ± 0,07	0,57 ± 0,05	0,69 ± 0,06	0,39 ± 0,03
			390	0,28 ± 0,03	0,47 ± 0,04	0,51 ± 0,05	0,67 ± 0,06	0,47 ± 0,04
Hydroxy-carbonyles linéaires à 2-6 C	Acétone		**370**	3,16 ± 0,48	1,99 ± 0,30	1,77 ± 0,27	6,13 ± 0,93	2,28 ± 0,35
			390	0,97 ± 0,15	1,22 ± 0,19	1,98 ± 0,30	4,38 ± 0,67	2,02 ± 0,31
	Acétol		**370**	1,22 ± 0,19	0,81 ± 0,12	0,19 ± 0,03	0,05 ± 0,01	0,69 ± 0,11
			390	0,88 ± 0,13	0,65 ± 0,10	0,56 ± 0,09	0,01 ± 0,01	0,25 ± 0,04
	Croton-aldéhyde		**370**	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,13 ± 0,02
			390	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,32 ± 0,05

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
	Butanone		**370**	0,36 ± 0,05	0,48 ± 0,07	0,47 ± 0,07	0,66 ± 0,10	0,28 ± 0,04
			390	0,25 ± 0,04	0,30 ± 0,05	0,29 ± 0,04	0,60 ± 0,09	0,32 ± 0,05
	2,3-Butanedione		**370**	0,73 ± 0,11	0,49 ± 0,07	0,57 ± 0,09	0,37 ± 0,06	0,69 ± 0,11
			390	0,62 ± 0,09	0,58 ± 0,09	0,56 ± 0,09	0,56 ± 0,09	0,98 ± 0,15
	2,3-Pentane-dione		**370**	0,22 ± 0,03	0,21 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,17 ± 0,03
			390	0,20 ± 0,03	0,06 ± 0,01	0,23 ± 0,04	0,20 ± 0,03	0,28 ± 0,04
	2,5-Héxane-dione		**370**	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,02
			390	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,09 ± 0,01
	Autres hydroxycarbonyles linéaires à 2-6C		**370**	0,83 ± 0,13	0,99 ± 0,15	0,97 ± 0,15	0,72 ± 0,11	0,59 ± 0,09
			390	1,00 ± 0,15	0,78 ± 0,12	0,98 ± 0,15	0,93 ± 0,14	1,42 ± 0,22
Carbonyles cycliques à 4-9 C	2-Cyclo-pentènone		**370**	0,28 ± 0,04	0,40 ± 0,06	0,44 ± 0,07	0,46 ± 0,07	0,28 ± 0,04
			390	0,20 ± 0,03	0,30 ± 0,05	0,27 ± 0,04	0,29 ± 0,04	0,23 ± 0,04
	Méthyl-2-cyclo-pentènone		**370**	0,15 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,31 ± 0,05	0,32 ± 0,05	0,13 ± 0,02
			390	0,13 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,27 ± 0,04	0,33 ± 0,05	0,17 ± 0,03
	Diméthyl-2-cyclo-pentènone		**370**	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,11 ± 0,02
			390	0,06 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,11 ± 0,02

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
	Méthyl-1,2-cyclo-pentane-dione		**370**	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,02
			390	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,18 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,01
	Autres carbonyles cycliques à 4-9C		**370**	0,37 ± 0,06	0,51 ± 0,08	0,47 ± 0,07	0,46 ± 0,07	0,39 ± 0,06
			390	0,27 ± 0,04	0,36 ± 0,06	0,36 ± 0,06	0,55 ± 0,08	0,44 ± 0,07
Furanes	Furfural		**370**	1,80 ± 0,28	1,17 ± 0,18	0,58 ± 0,09	0,24 ± 0,04	2,59 ± 0,40
			390	2,74 ± 0,43	2,91 ± 0,45	2,49 ± 0,39	2,63 ± 0,41	7,46 ± 1,16
	5-Méthyl-furfural		**370**	0,20 ± 0,03	0,13 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,08 ± 0,01
			390	0,41 ± 0,06	0,40 ± 0,06	0,48 ± 0,07	0,58 ± 0,09	0,24 ± 0,04
	5-Hydroxy-méthyl-furfural		**370**	0,02 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	n.q.
			390	0,35 ± 0,05	0,33 ± 0,05	0,31 ± 0,05	0,17 ± 0,03	0,02 ± 0,01
	Autres furanes		**370**	0,84 ± 0,13	0,97 ± 0,15	0,68 ± 0,11	0,35 ± 0,05	0,56 ± 0,09
			390	0,70 ± 0,11	0,33 ± 0,05	0,40 ± 0,06	0,52 ± 0,08	0,53 ± 0,08
Composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées	Phénol		**370**	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,01
			390	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,07 ± 0,01
	Crésol		**370**	0,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,05 ± 0,01
			390	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,06 ± 0,01

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
	Diméthyl-phénol		**370**	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01
			390	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01
	Ethylphénol		**370**	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
			390	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	Benzènediol		**370**	0,17 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,30 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,02
			390	0,16 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,21 ± 0,02	0,34 ± 0,03	0,20 ± 0,02
	Méthyl-benzènediol		**370**	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,38 ± 0,04	0,09 ± 0,01
			390	0,08 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,06 ± 0,01
	Benzène-triol		**370**	0,24 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,03 ± 0,01
			390	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,7 ± 0,01	0,3 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	Méthyl-benzènetriol		**370**	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,02 ± 0,01
			390	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,01 ± 0,01
	Hydroxy-benz-aldéhyde		**370**	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
			390	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	Biphénol		**370**	0,10 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,04 ± 0,01
			390	0,07 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,90 ± 0,01

Famille chimique	Nom chimique	Structure chimique	T (°C)	5 min	10 min	20 min	40 min	Xy
	Méthyl-hydroxy-benzofurane		**370**	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01
			390	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01
	Hydroxy-indanone		**370**	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01
			390	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	Autres composés benzéniques substitués par des fonctions oxygénées		**370**	0,38 ± 0,04	0,36 ± 0,04	0,41 ± 0,04	0,35 ± 0,04	0,30 ± 0,03
			390	0,30 ± 0,03	0,33 ± 0,03	0,37 ± 0,04	0,18 ± 0,02	0,37 ± 0,04
Total analytes identifiés			**370**	62,8 ± 6,3	59,8 ± 5,9	36,4 ± 3,7	38,0 ± 4,1	55,0 ± 5,5
			390	62,2 ± 6,2	54,3 ± 5,4	40,2 ± 4,2	24,4 ± 3,0	60,7 ± 6,4

n.q. : non quantifiable
Xy : Conversion hydrothermale du xylose en mode injection à 25 MPa pendant 10 minutes

Les résultats de la caractérisation GC des produits aqueux de conversion des oses montrent une très grande diversité en produits de conversion. Bien que le composé initial soit un composé monomérique, la diversité des produits est remarquablement plus importante que dans le cas des conversions de la lignine qui est un matériau très diversifié en structures chimiques. Il est important de souligner que des composés benzéniques mono- et bicycliques substitués sont également des produits de conversion des glucides. Toutefois, la principale particularité des produits aqueux de conversion des glucides provient de l'importante diversité des composés oxygénés non aromatiques. Ces produits peuvent avoir de nombreuses combinaisons différentes en groupements hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques ainsi que des nombres de carbone variant de 1 à 9 pour les analytes principaux. Parmi les acides carboxyliques linéaires détectés, peuvent être pris pour exemple l'acide lactique qui est hydroxylé alors que l'acide acrylique est insaturé conjugué ou bien l'acide formique qui a un seul atome de carbone alors que l'acide lévulinique en a 5. Cette diversité en structure chimique et en nombre d'atomes de carbone se retrouve également chez les composés de la famille des hydroxycarbonyles.

Cependant, pour l'ensemble des composés, une tendance à se cycliser est observée lorsque le nombre d'atomes du squelette carboné devient suffisamment important pour former des cycles à 5 ou 6 centres pouvant aussi faire intervenir des atomes d'oxygène. Les cycles principalement observés dans les produits aqueux de conversion des glucides sont des cyclopentènones, cyclohexènones, cyclopentanediones, lactones, furanes et benzènes. Tous ces cycles ont la particularité de faire apparaître des insaturations qui sont conjuguées voire même aromatiques pour les furanes et les benzènes.

Certains produits de conversion ont un nombre de carbone plus important que celui du monosaccharide de départ. Ces composés se retrouvent aussi bien pour la conversion du glucose que pour celle du xylose. Le xylose qui contient seulement 5 atomes de carbone est à l'origine de nombreux alkylcyclopentènones et composés benzéniques avec plus de 6 atomes de carbone. Ainsi, ces composés témoignent de la présence de réactions de condensation au cours de la conversion hydrothermale des glucides. L'atout de la caractérisation des produits par GC est l'identification de la structure chimique qui renseigne de l'origine réactionnelle du composé. Les analytes GC ayant les nombres de carbone les plus importants sont des composés polycycliques tels que les bifuranes, les biphénols, les benzofuranes ou les indanones. Cependant leur solubilité dans l'eau étant limitée, une partie de ces composés pourrait être présente dans les produits hydroinsolubles.

Les rendements par familles chimiques des analytes GC identifiés sont présentés dans la Figure E-83.

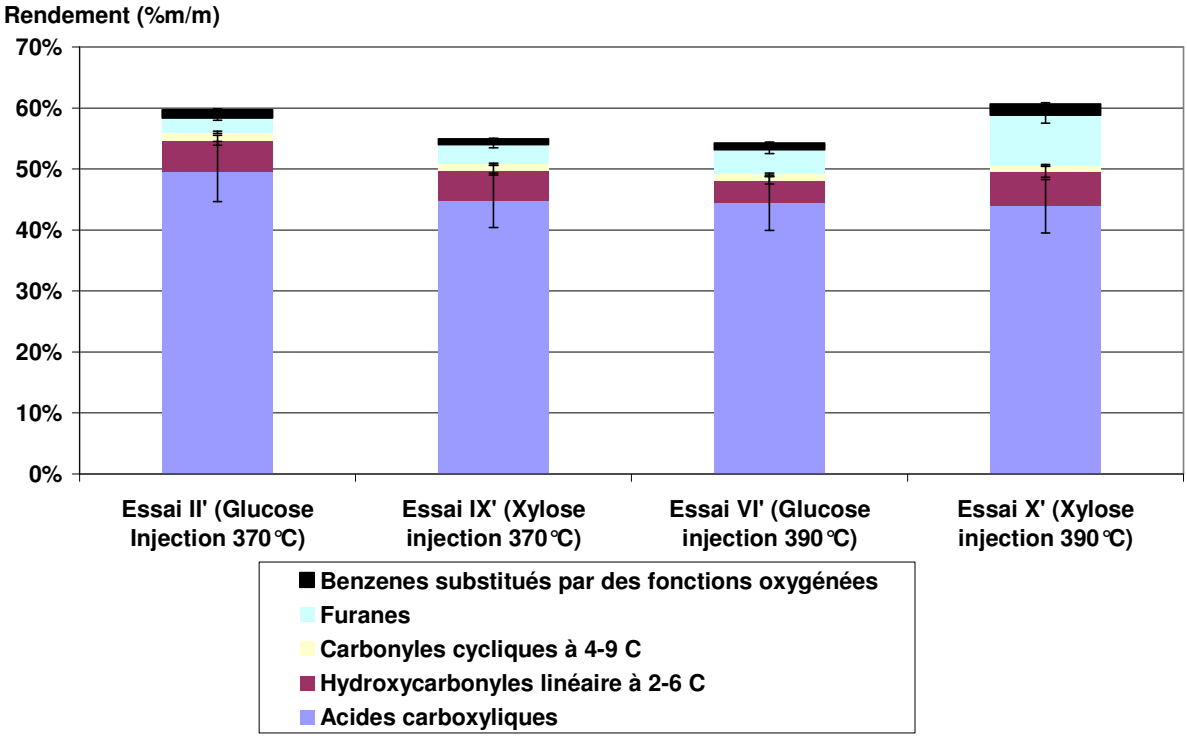


Figure E-83 : Rendement par famille chimique des analytes GC identifiés des phases aqueuses de conversion du glucose et du xylose en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 10 minutes

La comparaison des rendements entre les conversions du glucose et du xylose ne montre pas de différence notable hormis pour la famille des furanes qui est bien plus importante pour les conversions du xylose notamment en mode injection à 390°C. Les conversions du xylose sont à l'origine de rendements significativement plus importants en furfural que les conversions du glucose. Cette particularité réactionnelle du xylose sera discutée dans la Partie IV.3.c.

Hormis la particularité réactionnelle de formation du furfural, les produits de conversion du xylose ainsi que leurs quantités sont relativement semblables à ceux issus du glucose. Les deux oses semblent donc avoir une réactivité similaire quelles que soient les conditions de réaction étudiées. Ainsi, les plus grandes différences réactionnelles pouvant s'observer ne sont pas fonction de la nature de l'ose mais des conditions de réaction. L'étude

de l'influence des conditions opératoires sur les réactivités est discuté dans les paragraphes suivants.

IV.2.b Influence des modes de conversion batch et injection

De manière à mettre en évidence l'influence de la période de chauffe du mode batch sur les produits formés, les conversions réalisées en mode batch avec une période de chauffe de 20 minutes avant un temps de réaction de 10 minutes à 370°C et 25 MPa peuvent être comparées aux conversions réalisées en mode injection à 370°C et 25 MPa.

Des différences de rendement carbone entre les produits aqueux et les produits hydroinsolubles peuvent être observées en fonction du mode de conversion pour les oses (Figure E-79 et Figure E-81). Le mode batch est à l'origine d'approximativement 50 %m/m de carbone aqueux alors qu'environ 70 %m/m de carbone aqueux est obtenu en mode injection. Ainsi, dans les conditions étudiées, le mode injection permet d'augmenter significativement le rendement en produits aqueux par rapport au mode batch.

La Figure E-84 présente les chromatogrammes SEC des produits aqueux de conversion du glucose en mode batch et en mode injection.

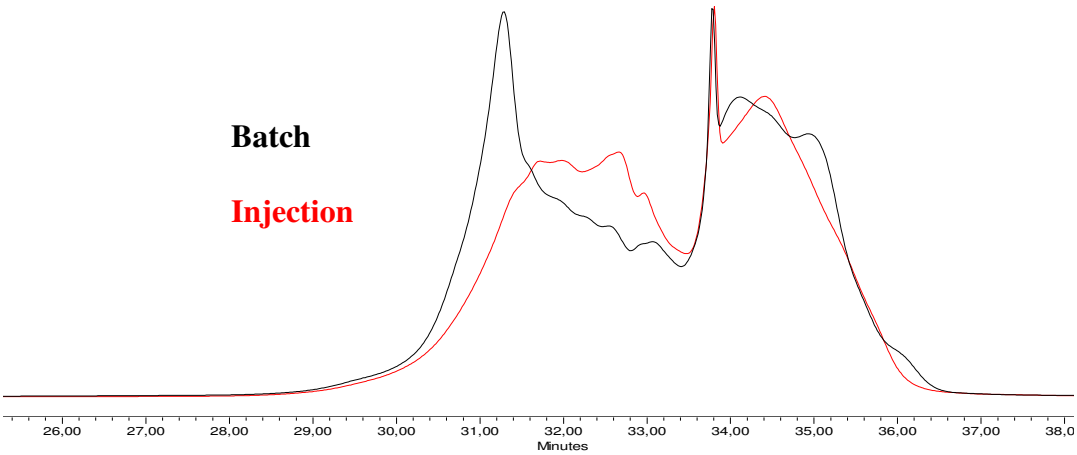


Figure E-84 : Chromatogrammes SEC des produits aqueux de conversion du glucose en modes batch et injection à 370°C, 25 MPa respectivement avec un temps de séjour de 30 (dont 20 minutes de chauffe) et 10 minutes

Les chromatogrammes montrent que l'échantillon provenant de la conversion en mode batch contient plus de composés éluant entre 30 et 32 minutes que l'échantillon en mode injection. L'ordre d'élution des composés étant inversement proportionnel à leur masse moléculaire, les produits de conversion aqueux ont donc des masses moléculaires plus élevées dans l'échantillon de la conversion en mode batch que celui de la conversion en mode injection.

Les rendements en famille chimique déterminés par GC (Figure E-83) montrent que les conversions en mode injection pendant 10 minutes sont à l'origine de quantités significativement plus importantes en acides carboxyliques qu'en mode batch. Le mode batch est quant à lui responsable de rendements plus importants en produits aromatiques de types furanes et benzéniques. Cette observation est cohérente avec les quantités significativement

plus importantes de produits aqueux de hautes masses moléculaires et de produits hydroinsolubles obtenus en mode batch par rapport au mode injection.

La caractérisation analytique étant plus accessible pour les produits aqueux que pour les produits hydroinsolubles de hautes masses moléculaires, le mode injection qui permet de favoriser les produits aqueux a été privilégié pour l'élaboration du schéma réactionnel. Le glucose et le xylose ayant des réactivités similaires, l'étude des réactivités à des températures et temps de réaction différents a été réalisée uniquement avec le glucose en mode injection.

IV.2.c Influence de la température et du temps de séjour sur les produits du glucose

- **Rendements carbone de conversion**

La Figure E-85 et la Figure E-86 présentent les bilans carbone de conversion en mode injection, respectivement à 370 et 390°C, à 25 MPa pour les temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes.

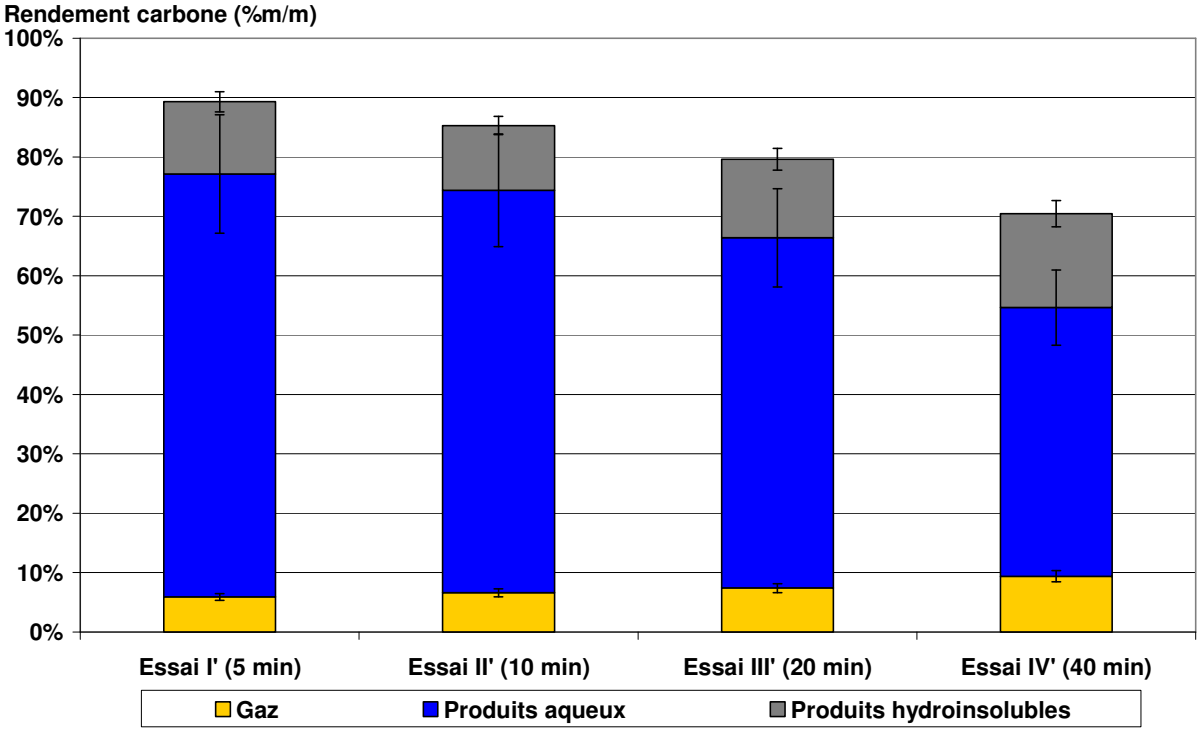


Figure E-85 : Rendements carbone des conversions hydrothermale du glucose en mode injection, à 370°C pour différents temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes

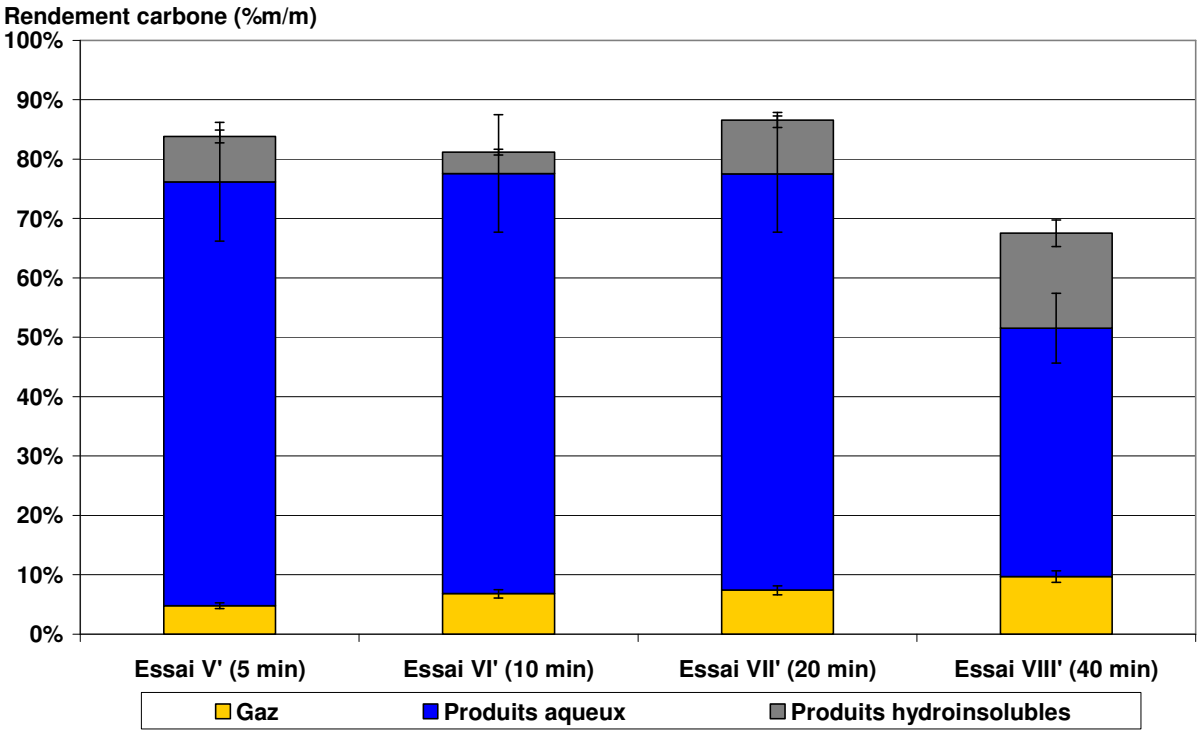


Figure E-86 : Rendements carbone des conversions hydrothermale du glucose en mode injection, à 390°C pour différents temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes

Les rendements carbone au cours du temps de réaction évoluent de façon similaire pour les conversions réalisées à 370 et à 390°C. Contrairement au cas de la lignine, les rendements en produits gazeux augmentent significativement avec le temps de réaction. En considérant que la quantité de carbone non détectée corresponde principalement aux produits hydroinsolubles non récupérables de l'autoclave, les produits hydroinsolubles et en produits aqueux évoluent de façon contraire à ceux de la lignine. En effet, dans le cas de la conversion du glucose, la quantité de carbone dans les produits hydroinsolubles augmente au cours du temps alors que celle de la phase aqueuse diminue. Ainsi, les glucides ont une réactivité qui se différencie de celle de la lignine avec la formation de produits hydroinsolubles au détriment des produits aqueux au cours du temps de réaction.

Il ressort clairement de ces résultats que dans les conditions de réaction étudiées, la majorité des produits de conversion se concentre dans la phase aqueuse. La caractérisation moléculaire des composés aqueux étant plus accessible que pour les produits hydroinsolubles, l'étude des structures chimiques des produits de conversion aqueux du glucose concerne une plus grande part des produits que dans le cas de la lignine. Ainsi, l'étude du schéma réactionnel du glucose est plus accessible.

- **Taux de conversion du glucose**

Les quantités de glucose résiduel dans les phases aqueuses de conversion ont été déterminées par HPLC. Le Tableau E-28 présente les taux de conversion du glucose pour les différentes conversions.

Tableau E-28 : Taux de conversion du glucose en mode injection à 370 et 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

% m/m	5 min	10 min	20 min	40 min
370 °C	96,2 ± 5,1	96,3 ± 5,1	96,2 ± 5,1	total[1]
390°C	97,6 ± 5,2	98,3 ± 5,2	98,1 ± 5,2	total[1]

[1] : charge résiduelle à l'état de traces non quantifiables

L'ensemble des taux de conversions étant supérieur à 95 %m/m, à l'incertitude de mesure près, le glucose peut être considéré comme totalement converti. Ainsi, le glucose se convertit totalement dès 5 minutes dans les conditions étudiées.

- **Caractérisation des produits aqueux par SEC**

La Figure E-87 présente le chromatogramme SEC des produits aqueux de conversion du glucose à différents temps de réaction.

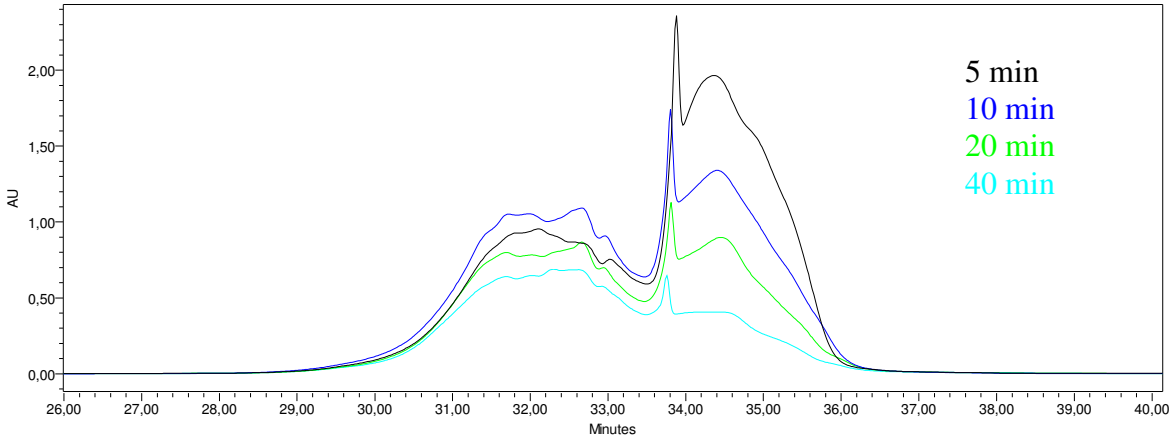


Figure E-87 : Chromatogrammes SEC des produits aqueux de conversion du glucose en mode batch à 370°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

Sur le chromatogramme SEC, l'ordre d'élution des composés est inversement proportionnel à la masse moléculaire des molécules. La comparaison relative entre les différents profils est rendue possible par le caractère semi-quantitatif de la méthode. Les profils d'élution font apparaître deux distributions, l'une dont le maximum se trouve entre 31 et 33 minutes qui correspond à des composés de plus hautes masses moléculaires que l'autre distribution dont le maximum se trouve entre 34 et 35 minutes. Pour la conversion de 5 minutes de temps de séjour, l'intensité de la distribution des composés de plus faibles masses moléculaires a une intensité plus importante que celle des composés de plus hautes masses moléculaires. Cependant, au cours du temps de réaction, les deux distributions ont des intensités qui s'inversent. De plus, le chromatogramme montre que les quantités globales de produits aqueux diminuent au cours du temps de réaction. Ainsi, l'évolution des distributions montre clairement que les produits aqueux de plus faibles masses moléculaires diminuent plus fortement que les composés de plus hautes masses moléculaires. Les mêmes évolutions peuvent s'observer pour les chromatogrammes des conversions à 390°C. Ces observations sont cohérentes les évolutions des rendements carbone qui montrent que les rendements en produits aqueux diminuent au cours du temps.

- **Caractérisation des produits aqueux par GC**

De manière à déterminer la part que représentent les analytes GC identifiés par rapport à l'ensemble des produits, le Tableau E-29 et le Tableau E-30 comparent les fractions de carbone initial quantifiés par TOC et par GC pour les conversions du glucose en mode injection à 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes, à 370 et 390°C respectivement. Ces valeurs sont normalisées par rapport à la quantité de carbone contenue initialement dans le glucose.

Tableau E-29 : Rendement carbone déterminé dans la phase aqueuse par TOC et dans les analytes identifiés par GC-FID après conversion du glucose en mode injection à 370 °C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

% m/m de C	5 min	10 min	20 min	40 min
TOC	72,4 ± 10,2	69,3 ± 9,7	60,3 ± 8,4	46,0 ± 6,4
GC	62,8 ± 6,3	59,8 ± 5,9	36,4 ± 3,7	38,0 ± 4,1

Tableau E-30 : Rendement carbone déterminé dans la phase aqueuse par TOC et dans les analytes identifiés par GC-FID après conversion du glucose en mode injection à 390 °C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

%m/m de C	5 min	10 min	20 min	40 min
TOC	73,2 ± 10,4	72,4 ± 10,2	70,3 ± 9,8	43,1 ± 6,0
GC	62,2 ± 6,2	54,3 ± 5,4	40,2 ± 4,2	24,4 ± 3,0

Environ 10 à 20 %m/m du carbone initialement contenu dans le glucose est quantifié par mesure du TOC mais ne l'est pas par GC. La différence entre les deux mesures a tendance à augmenter avec le temps de réaction ce qui correspond à l'évolution inverse des conversions de lignine (Partie III.2.c). Ce carbone non quantifié par GC peut avoir plusieurs origines (Partie III.3.b. du Chapitre D). Cependant, approximativement 70 %m/m du carbone initialement contenu dans le glucose se trouvant dans la phase aqueuse, les analytes analysés par la méthode GC correspondent donc à une part importante des produits de conversion du glucose.

Les structures et les rendements des principaux analytes provenant des conversions en mode injection du glucose pour différents temps de réaction à 370 et 390°C sont décrits dans le Tableau E-27. Les évolutions des rendements des différentes familles chimiques sont présentées dans la Figure E-88 et la Figure E-89.

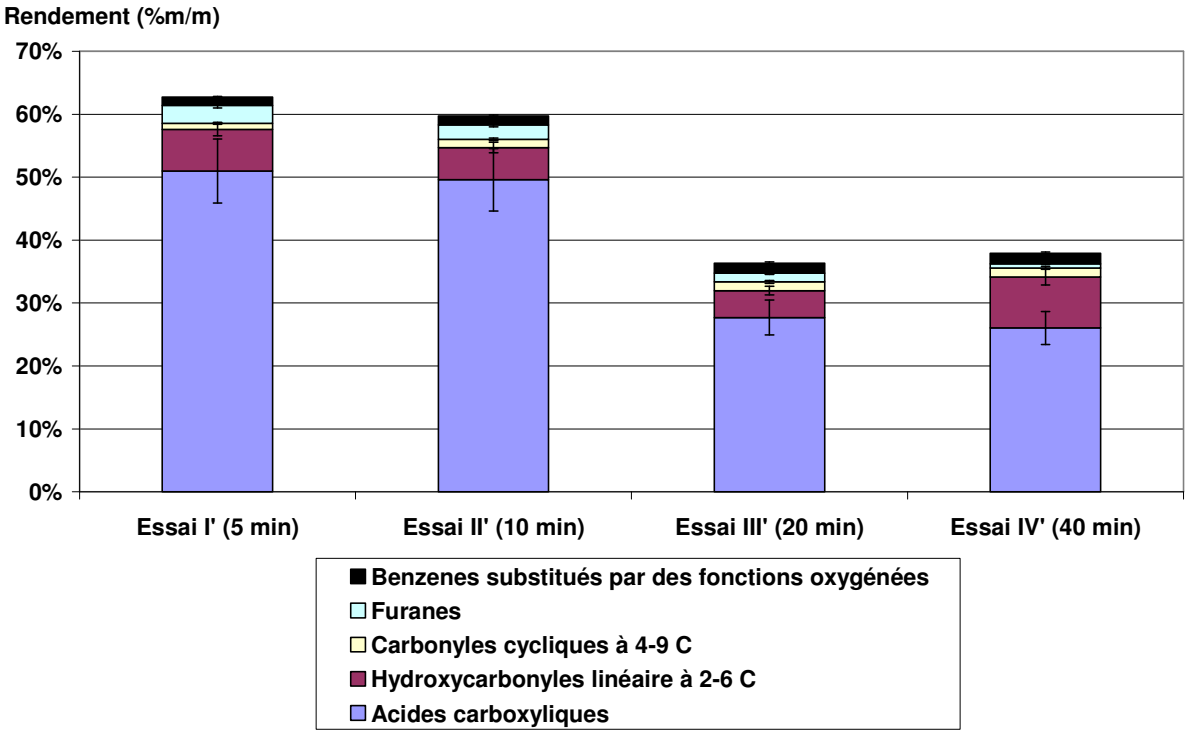


Figure E-88 : Rendement par famille chimique des analytes GC des phases aqueuses de conversion du glucose en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

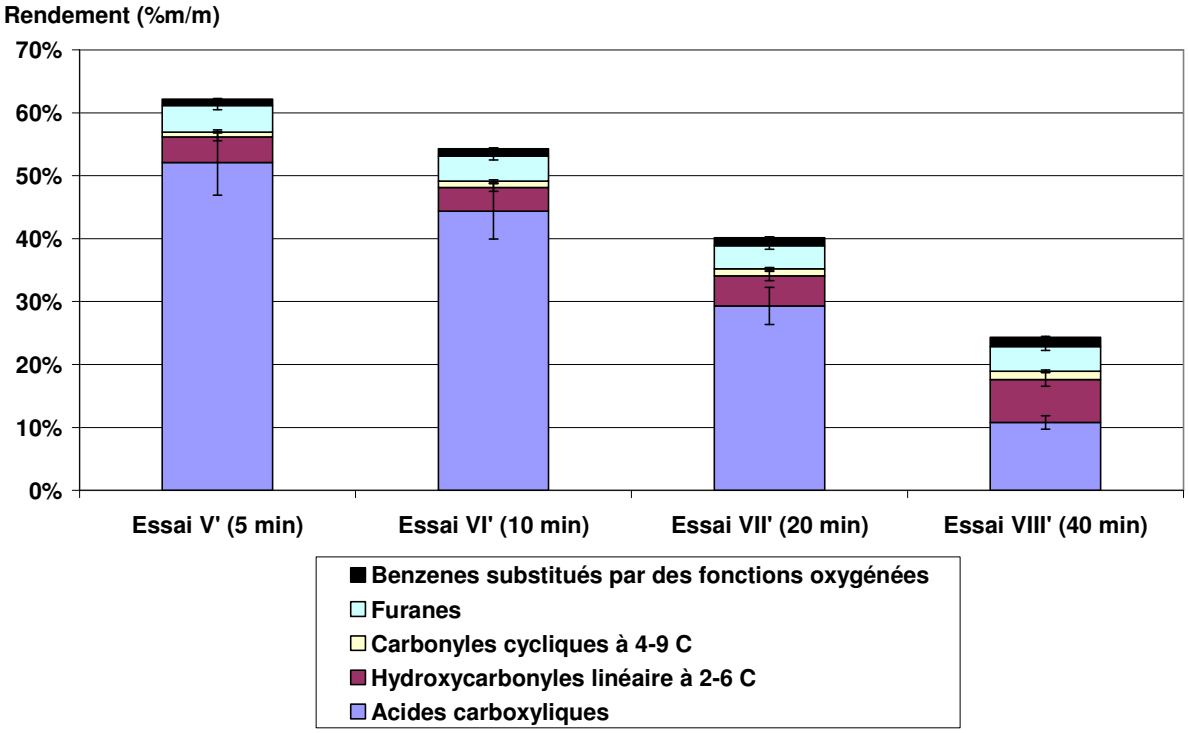


Figure E-89 : Rendement par famille chimique des analytes GC des phases aqueuses de conversion du glucose en mode injection à 390°C, 25 MPa pendant 5, 10, 20 et 40 minutes

Les rendements en familles chimiques ainsi que leur évolution au cours du temps de réaction ont des tendances similaires pour les températures de 370 et 390°C. La principale

différence s'observe pour les furanes dont la quantité globale diminue au cours du temps de la conversion à 370°C alors qu'ils sont en plus grande quantité et en proportion constante à 390°C. La plupart des principaux analytes évoluent avec le temps de réaction de manière similaire pour les deux températures. Seules quelques exceptions comme pour le 5-méthylfurfural ou l'acide acrylique peuvent s'observer, leurs rendements diminuant à 370°C alors qu'ils augmentent à 390°C.

Dans une même famille chimique, certains produits ont des rendements qui suivent une tendance contraire à celle globalement suivie par leur famille chimique. Par exemple, alors que le rendement total en acides carboxyliques diminue fortement au cours du temps de réaction, les quantités des principaux acides qui sont l'acide glycolique et l'acide lactique diminuent mais certains acides comme les acides acétique et lévulinique augmentent au cours du temps. Dans les autres familles chimiques, bien que les rendements d'une famille varient peu au cours du temps, des variations de la teneur individuelle de certains composés peuvent être observées. C'est le cas par exemple pour l'acétol et le crotonaldehyde dont les rendements diminuent avec le temps alors qu'une augmentation peut s'observer pour l'acétone ou le butanone. Dans le cas des composés benzéniques, le benzènetriol diminue alors que le phénol, le benzènediol et leurs équivalents alkylés augmentent (l'augmentation des composés alkylés ayant aussi été observée lors de la conversion de la lignine). Seuls les carbonyles cycliques et les furanes évoluent tous de manière semblable à l'ensemble de leur famille chimique. Toutefois, les quantités en carbonyles cycliques augmentent au cours du temps alors que celles des furanes diminuent.

- **Evolution de la composition élémentaire des produits hydroinsolubles**

La Figure E-90 présente les évolutions des compositions élémentaires des produits hydroinsolubles de conversion du glucose.

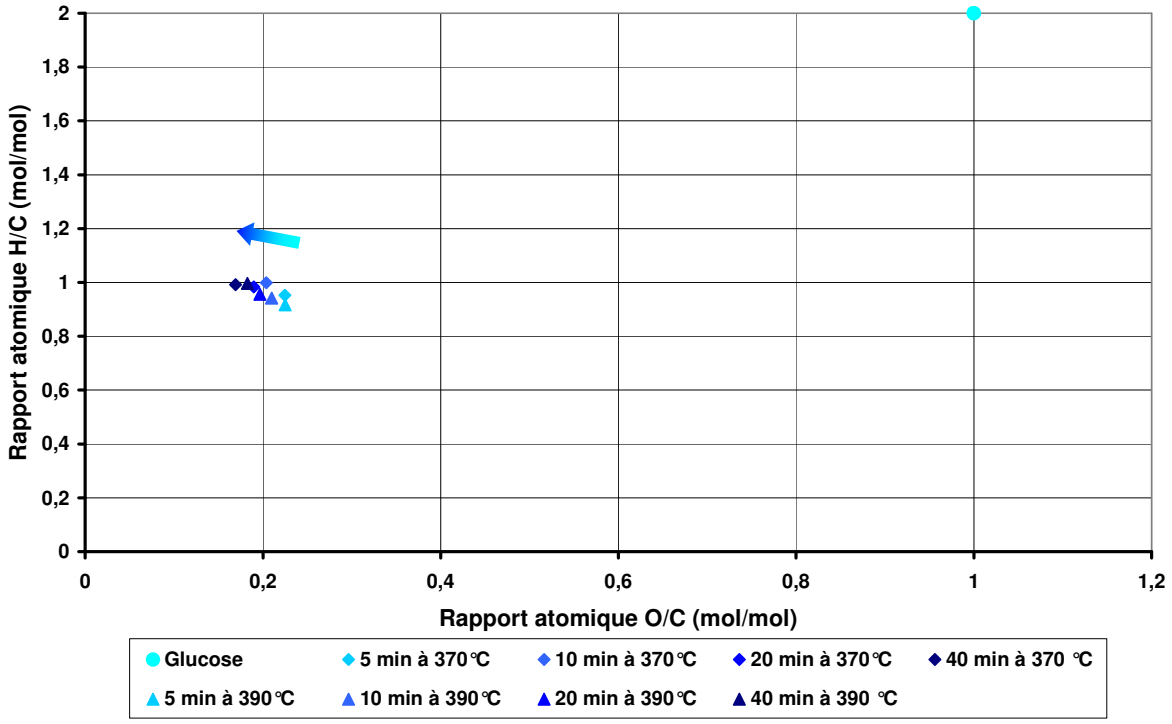


Figure E-90 : Diagramme de van Krevelen des produits hydroinsolubles de conversion du glucose en mode injection pour différents temps de séjour et températures

Les produits hydroinsolubles de conversion du glucose ont des teneurs en hydrogène et en oxygène beaucoup moins importantes que le glucose. L'ensemble des produits hydroinsolubles se trouve dans la même zone du diagramme de van Krevelen que les composés aromatiques condensés que l'on retrouve dans les charbons (Figure D-7 du Chapitre D). Dans les conditions de réaction étudiées de 370 et 390°C pour des temps de réaction compris entre 5 et 40 minutes, les positions dans le diagramme de van Krevelen des produits hydroinsolubles varient de façon différente que dans le cas de la lignine, les compositions élémentaires variant peu et de manière plutôt horizontale. L'évolution des produits hydroinsolubles correspond à de légères pertes d'oxygène tout en conservant le ratio molaire H/C relativement inchangé. Cette évolution correspond particulièrement à des réactions du type décarbonylation et décarboxylation. Ainsi, contrairement au cas de la lignine où les produits hydroinsolubles sont des résidus de dépolymérisation partielle qui réagissent au cours de la conversion, les produits hydroinsolubles qui proviennent des glucides semblent se former au cours de la conversion par des réactions de condensation. Puis, une légère évolution de ces produits de condensation pourrait s'effectuer principalement par des réactions de décarboxylation.

Le chapitre suivant est consacré à une discussion sur la réactivité particulière des glucides de manière à mettre en évidence leurs différences réactionnelles par rapport à la lignine.

IV.3 Discussion sur les réactions qui se produisent au cours de la conversion hydrothermale des glucides

Les résultats sur la caractérisation des produits de conversion des glucides montrent une grande diversité des composés en termes de nature chimique et de masse moléculaire même à partir d'un composé monomérique comme le glucose ou le xylose. La principale difficulté rencontrée pour l'élaboration d'un schéma réactionnel réside dans la distinction des différentes réactions compétitives. La difficulté provient donc de l'identification des produits initiaux et finaux de chacune des réactions. Au vu du nombre important de produits de conversion différents, le schéma réactionnel nécessite de regrouper les composés par familles de réactivité et doit nécessairement être global. Ainsi, son élaboration demande des hypothèses simplificatrices. Les conversions du glucose ne montrant pas de différences significatives avec les conversions en mode batch de deux celluloses aux propriétés différentes ni avec les conversions du xylose en mode injection, alors un seul schéma global a été établi pour l'ensemble des glucides. Les évolutions avec les conditions de réaction des structures chimiques, des masses moléculaires et des rendements ont permis d'identifier les principales voies réactionnelles qui semblent se produire au cours de la conversion hydrothermale des glucides. L'objectif de ce paragraphe est de discuter de ces voies réactionnelles.

IV.3.a Hydrolyse des liaisons osidiques

L'hydrolyse des liaisons osidiques au cours du traitement hydrothermal des macromolécules glucidiques est une réaction connue depuis de nombreuses années (Partie IV.1.a. du Chapitre A). Cette réaction est très rapide et est à l'origine de la dépolymérisation des polysaccharides en oligo- et monosaccharides. Il a été montré que les propriétés des

polysaccharides, notamment la structure semi-cristalline de la cellulose, influencent dans une certaine mesure les cinétiques d'hydrolyse. Cependant, Sasaki et *al*. en 2000 ont montré que dans l'eau sous pression de plusieurs dizaines de MPa, pour des températures supérieures à 350°C, la structure cristalline de la cellulose n'existe plus. Les auteurs supposent que les liaisons hydrogène des structures cristallines se trouvent déstabilisées par le milieu, ce qui aurait pour conséquence la solubilisation des chaines glucidiques dans le milieu. De plus, dans ces conditions de réaction, ils ont montré que l'hydrolyse des liaisons osidiques se faisait plus rapidement que la décomposition du glucose. Cette particularité réactionnelle de la cellulose a de nouveau été confirmée très récemment (Yu and Wu, 2010). Jacobsen and Wyman ont montré en 2002 que la conversion hydrothermale des hémicelluloses faisait aussi intervenir un mécanisme hydrolytique mais qu'elles étaient beaucoup plus réactives que la cellulose du fait de leur nature amorphe. Ainsi, dans nos conditions d'étude de température supérieure à 350°C, la conversion des polysaccharides cellulose et hémicelluloses se fait probablement *via* une première étape non limitante de dépolymérisation par hydrolyse des liaisons osidiques pour libérer dans le milieu les différents oses qui les composent. Ce serait donc les monosaccharides qui ont une vitesse de décomposition moins grande que la vitesse d'hydrolyse qui réagissent par la suite. Ce phénomène est trop rapide pour être observé avec notre outil de conversion et nos conditions de réaction de plus de 5 minutes. Cependant, les résultats identiques obtenus pour les conversions des celluloses et du glucose sont en accord avec cette particularité réactionnelle des polysaccharides. Ainsi, dans nos conditions de réaction, l'élaboration du schéma réactionnel des glucides à partir des résultats du glucose se justifie. Il est important de souligner que dans les conditions de température et de temps de séjour étudiées, les glucides se convertissent totalement. Ainsi seules les réactions qui se produisent après la décomposition de la structure glucidique des oses peuvent être étudiées.

IV.3.b Fragmentation des squelettes carbonés et évolution des fragments

De nombreux composés linéaires comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur à celui des composés de départ sont détectés en quantité significative dans les phases aqueuses de conversion du glucose et du xylose (Tableau E-27). Ainsi, ces produits proviennent de réactions de fragmentations des squelettes carbonés des oses. Les fragments comportent diverses combinaisons de groupements hydroxyles, carbonyles et acides carboxyliques. La grande diversité des fragments de conversion détectés par GC ne permet pas d'identifier de façon claire les types de réactions de fragmentations qui ont eu lieu. Pour les étudier, les différents auteurs de la littérature utilisent des réacteurs tubulaires pour réaliser les conversions avec des temps de réaction de quelques secondes. Les études ont montré que les premiers fragments de conversion hydrothermale des oses sont des hydroxyaldéhydes comportant 1 à 5 carbones qui proviennent de réactions de rétro-aldolisation (Figure A-25 du Chapitre A). Cependant, dans nos conditions d'étude, uniquement des traces de glycoaldéhyde ont pu être trouvées, aucun autre hydroxyaldehyde n'a été détecté par GC dans les produits de conversion des glucides. Ainsi, les résultats montrent que les fragments de rétro-aldolisation ont tendance à évoluer au cours du temps de réaction. La détermination des structures chimiques des produits par GC ainsi que les évolutions des rendements au cours des conversions permettent d'apporter des informations sur les réactions à l'origine de l'évolution des fragments.

Les groupements chimiques les plus représentés des composés de 1 à 5 atomes de carbone sont les fonctions acides carboxyliques et cétones. Ce sont les groupements résultant des oxydations partielles respectivement des aldéhydes et des alcools secondaires que l'on

retrouve parmi les fragments hydroxyaldéhydes provenant des rétro-aldolisations des oses. Or, il a été mentionné à plusieurs reprises que le milieu hydrothermal avait un pouvoir d'oxydant partiel (Partie II.1.c. du Chapitre A). Ainsi, les rendements importants obtenus par GC pour les composés de la famille des acides carboxyliques (acides glycolique et lactique) ainsi que pour les différents cétones (acétone, butanone), dicétones (2,3-butanedione, 2,3-pentanedione) et hydroxycétones (acétol) au cours des conversions du glucose et du xylose pourraient s'expliquer par des réactions d'oxydations partielles des hydroxyaldéhydes (Figure E-91).

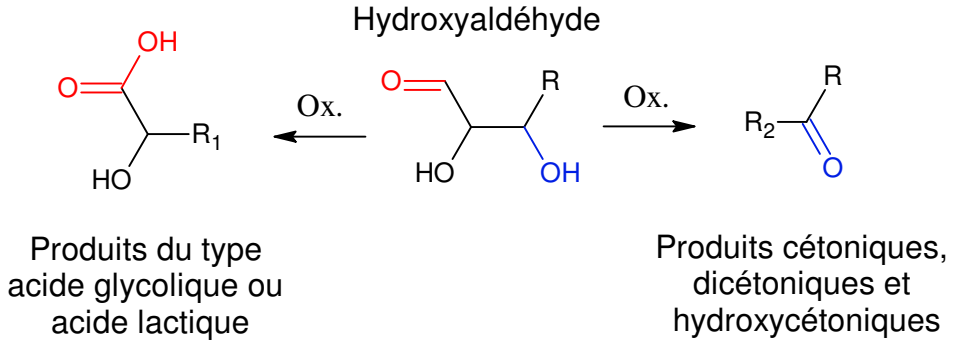


Figure E-91 : Evolution proposée pour les fragments hydroxyaldéhydes de rétro-aldolisation au cours de la conversion hydrothermale des glucides par oxydations partielles

Les composés hydroxylés tels que l'acide glycolique, l'acide lactique ou l'acétol ont tendance à diminuer drastiquement au cours des conversions du glucose entre 5 et 40 minutes à 370 et 390°C alors que leurs équivalents déshydroxylés qui sont respectivement l'acide acétique, l'acide acrylique et l'acétone augmentent fortement. Ces évolutions sont en accord avec les équilibres réactionnels de déshydratation/hydratation qui ont été mis en évidence par de nombreux auteurs lors des conversions hydrothermales des alcools (Partie II.1.c. du Chapitre A). Ainsi, la conversion hydrothermale des glucides s'accompagnerait de réactions de déshydratation équilibrées qui aboutiraient soit à des composés insaturés, soit à des composés déshydroxylés saturés lorsque les phénomènes d'hydrogénation/déshydrogénation se combinent. Ces réactions vont être de nouveau discutées par la suite.

La fragmentation est aussi à l'origine des gaz produits. Les principaux produits gazeux carbonés de conversion hydrothermale des glucides sont le CO2, le CO et le CH4 qui représentent généralement plus de 80 %m/m des produits gazeux. Le CO2 est toujours le produit gazeux majoritaire avant le CO (Figure D-1 du Chapitre D). D'après les études de la littérature, ces deux gaz proviendraient principalement de réactions de décarboxylation et de décarbonylation des composés présents dans le milieu (Partie II.2.b. du Chapitre A).

IV.3.c Déshydratation et aromatisation des produits

De nombreux produits détectés par GC en quantités significatives dans les phases aqueuses de conversion des glucides ont des structures insaturées alors que la charge glucidique de départ est saturée. C'est le cas par exemple des composés benzéniques, des furanes et des cyclopentènones. Il est important de souligner que tous ces composés ont la particularité d'avoir leurs insaturations conjuguées. La structure insaturée des produits de conversion des glucides se retrouve aussi dans les produits hydroinsolubles comme le montre

la caractérisation par ^{13}C RMN des produits hydroinsolubles de conversion de la cellulose (Figure E-92).

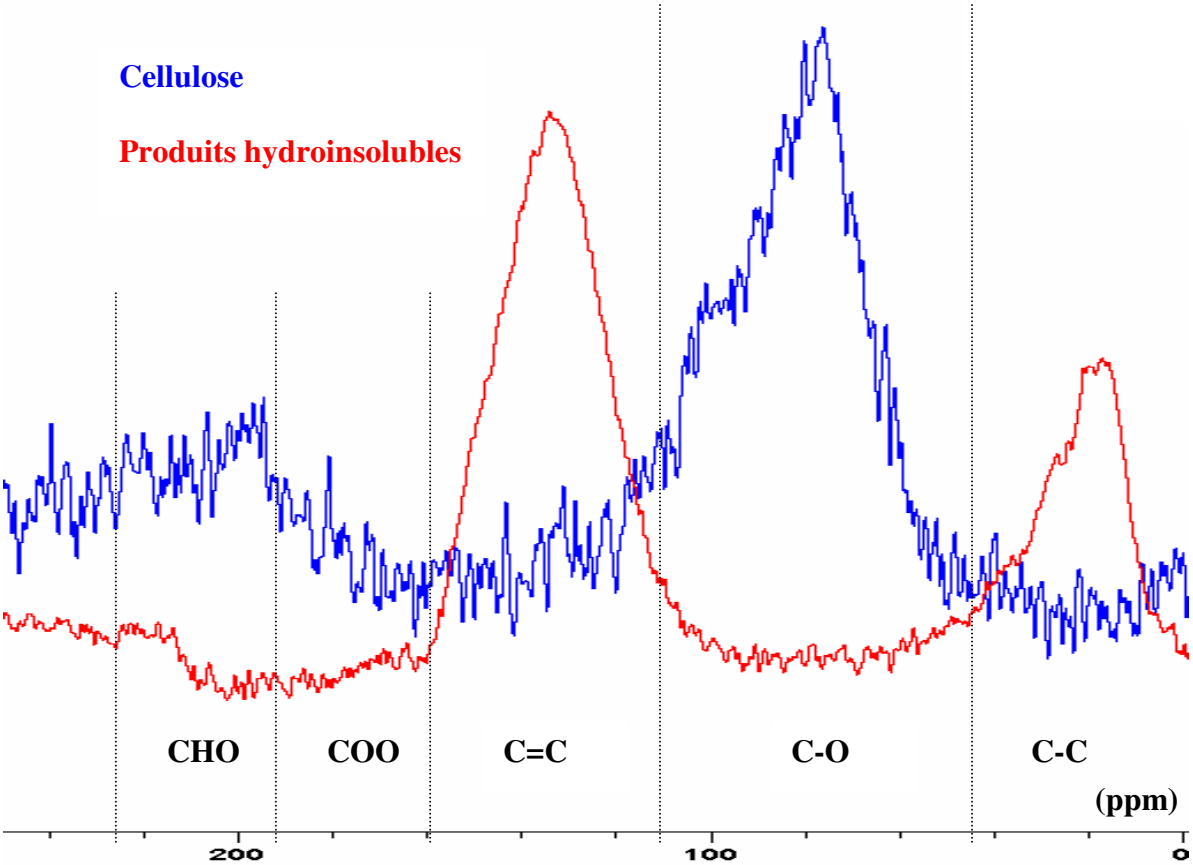


Figure E-92 : Spectres Echo-MAS ^{13}C RMN de la cellulose et des produits hydroinsolubles de conversion hydrothermale de la cellulose en mode batch à 370°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 minutes

L'attribution des différents pics du spectre ^{13}C RMN est décrite dans la Partie III.4.b. du Chapitre D. La caractérisation ^{13}C RMN montre que la cellulose dont l'ensemble des carbones sont liés à des atomes d'oxygène et sont principalement saturés est à l'origine de composés hydroinsolubles dont les carbones sont principalement insaturés et ne sont plus liés aux oxygènes. La position dans le diagramme de van Krevelen de ces produits montre que ces structures insaturées sont probablement aromatiques. Ces remarques sont cohérentes avec l'étude de Sevilla et Fuertes qui ont montré récemment en 2009 par spectroscopies IR, Raman et XPS la nature aromatique des résidus solides qu'ils obtenaient lors de la conversion hydrothermale de la cellulose à 250 °C (Sevilla and Fuertes, 2009). La tendance à former des structures insaturées conjuguées peut s'expliquer par le gain de stabilité qu'elles entraînent, la stabilité étant accentuée par l'aromatisation comme dans le cas des cycles furaniques et benzèniques.

Au cours de la conversion hydrothermale des glucides qui sont des composés fortement hydroxylés, la voie réactionnelle communément admise pour expliquer la formation des composés aromatiques est la déshydratation des oses (PartieIV.1.b. du Chapitre A). Dans le cas du glucose, sa déshydratation aboutirait dans les premiers temps de réaction au 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) qui évolue par la suite en 1,2,4-benzènetriol et en furfural. Cependant, dans le cas du xylose, sa déshydratation formerait directement le furfural (Figure E-93).

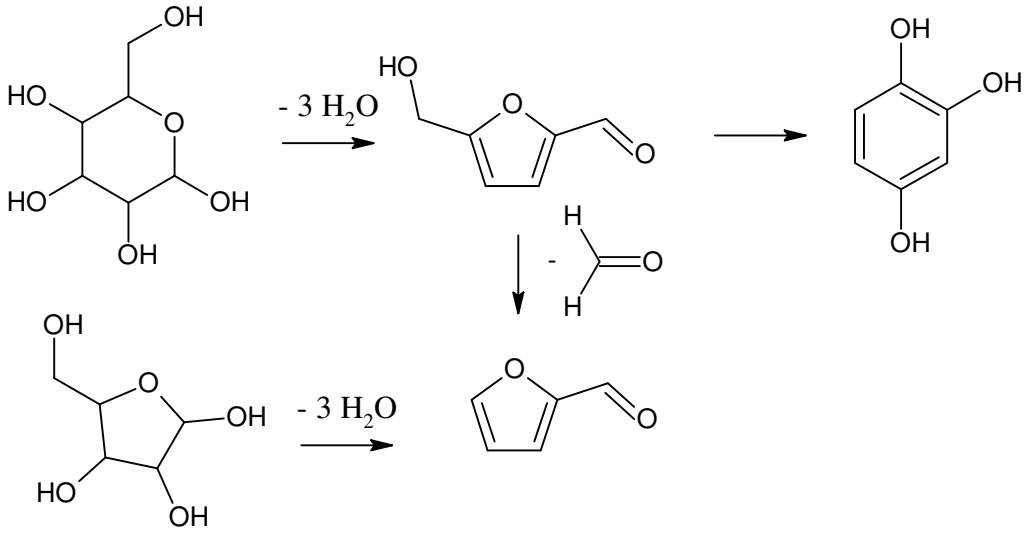


Figure E-93 : Voie réactionnelle proposée pour la déshydratation des oses

Les résultats obtenus dans ce travail pour les conversions du glucose et du xylose sont cohérents avec ce schéma réactionnel. En effet, les rendements très importants en furfural obtenus au cours de la conversion du xylose par rapport à la conversion du glucose dans les mêmes conditions vont dans le sens d'un intermédiaire réactionnel qui peut donner d'autres produits que le furfural au cours de l'aromatisation du glucose. Cet intermédiaire correspondrait bien au HMF qui est retrouvé dans des quantités très faibles au cours des conversions du glucose dans les conditions étudiées.

De nombreux autres composés insaturés et aromatiques que le HMF, le furfural et le 1,2,4-benzènetriol sont détectés en quantités significatives dans les produits de conversion des glucides. Les rendements décroissants de ces trois composés montrent que ce sont probablement des intermédiaires réactionnels qui sont à l'origine de la formation d'autres produits insaturés et aromatiques. Par exemple, l'isomérisation des furanes sous l'action du milieu hydrothermal pourrait être à l'origine de composés de la famille des carbonyles cycliques (Figure E-94).

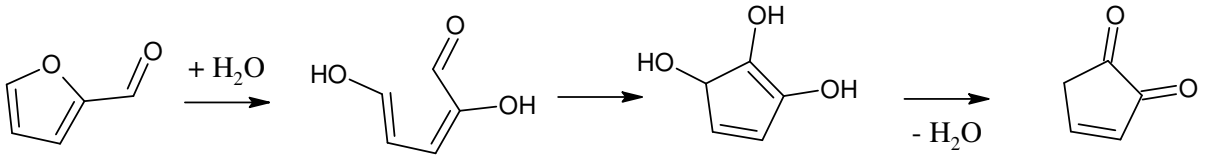


Figure E-94 : Réaction proposée pour l'isomérisation du furfural en cyclopentènedione

L'évolution des composés benzèniques hydroxylés avec le temps de réaction peut être mise en relation avec les propriétés de l'eau proche de son point critique. L'étude de la conversion hydrothermale du catéchol a montré que le produit principal est le phénol (Wahyudiono et *al*., 2009). Ainsi, les hydroxybenzènes subissent principalement des réactions de déhydroxylation. Le mécanisme proposé par les auteurs est une réaction radicalaire, dont la réaction inverse est aussi possible. Par conséquent, la diminution des rendements en 1,2,4-benzènetriol avec le temps de réaction peut s'expliquer par des réactions de déhydroxylation du cycle benzénique ce qui produit du benzènediols et du phénol dont les rendements sont effectivement croissants (Figure E-95).

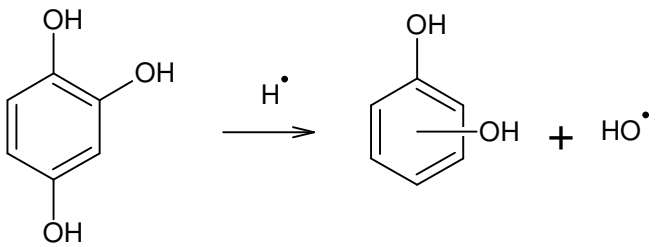


Figure E-95 : Réaction proposée pour la déhydroxylation des composés benzèniques

Cependant, la quantité importante de composés benzèniques qui ont des cycles aromatiques à 6 atomes de carbone et qui sont produits au cours de la conversion du xylose alors que celui-ci ne comporte initialement que 5 atomes de carbone montre que des voies réactionnelles autres que la voie de déshydratation des oses interviennent dans le processus d'aromatisation des produits. Ces réactions sont donc à l'origine de la formation de liaisons entre atomes de carbone et vont être discutées dans le prochain paragraphe qui est consacré aux réactions de condensation.

IV.3.d Réactions de condensation et cyclisation des produits de conversion

La caractérisation analytique multi-technique a permis de mettre en évidence des réactions de condensation au cours des conversions hydrothermales des glucides. Le terme condensation est employé dans ce manuscrit pour nommer les réactions de formation de liaisons entre atomes de carbone. En effet, la caractérisation par ESI^+-FT-ICR/MS des produits de conversion des oses a montré des composés avec des masses moléculaires bien plus importantes que le composé de départ. Les produits hydroinsolubles dont le rendement carbone est de l'ordre de 30 %m/m en mode batch se composent des masses moléculaires pouvant aller jusqu'à au moins 1000 g/mol (Figure D-2 du Chapitre D). De plus, les analyses GC ont montré que de nombreux produits aqueux avaient un nombre de carbone plus important que les oses de départ. Les structures chimiques identifiées par GC pour les analytes de plus hautes masses moléculaires sont étonnamment toutes cycliques. Ainsi, les résultats montrent que des réactions de condensation ont bien lieu au cours de la conversion des oses et qu'elles sont à l'origine de l'augmentation du squelette carboné des produits de conversion des glucides ainsi que de leur cyclisation à 5 ou 6 centres principalement.

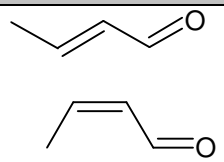
Les résultats de caractérisation des produits aux différents temps de réaction montrent que les composés de petites tailles ont tendance à diminuer au cours du temps de réaction alors que les composés de hautes masses moléculaires augmentent. En effet, les rendements carbone montrent que la quantité de carbone dans la phase aqueuse diminue au cours du temps alors que les produits hydroinsolubles augmentent. De plus, les résultats SEC des phases aqueuses confirment la diminution de la quantité de produits aqueux et montrent une diminution de la proportion des composés de faibles masses moléculaires au profit des composés de plus hautes masses moléculaires. Ces évolutions sont similaires à celles observées par Knezevic et al. en 2009 (Partie IV.1.c. du chapitre A). Or, il a été montré que les produits aqueux sont principalement des fragments des sucres alors que les composés hydroinsolubles sont principalement des composés de hautes masses moléculaires aromatiques. Ainsi, les évolutions de rendements observées au cours de la conversion hydrothermale des glucides dans les conditions étudiées semblent montrer que les composés de petites tailles moléculaires alimenteraient significativement la formation des produits aromatiques de plus hautes masses moléculaires par réactions de condensation. Cette voie

réactionnelle peut être qualifiée de «voie d'aromatisation indirecte» par opposition à la voie d'aromatisation directe de déshydratation des oses.

- **Mise en évidence de la voie d'aromatisation indirecte**

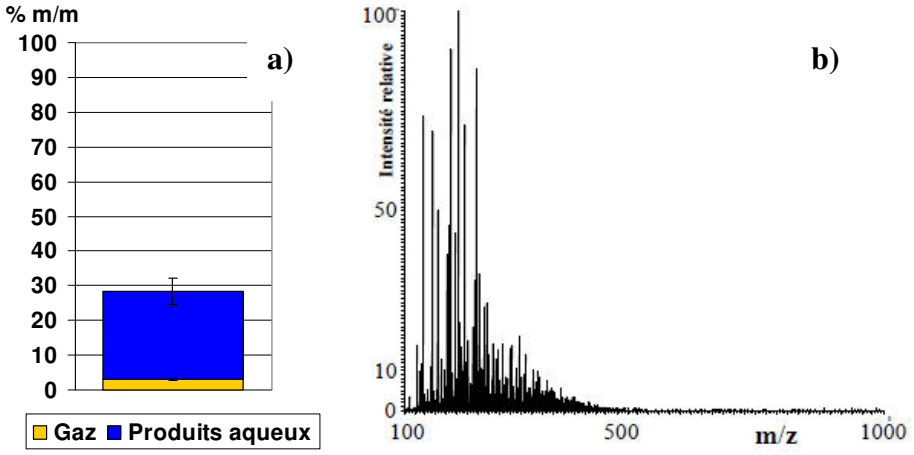
De manière à confirmer cette voie de formation de composés de cycliques aromatiques de hautes masses moléculaires à partir de produits de fragmentation des oses, la conversion hydrothermale du crotonaldéhyde a été étudiée (Tableau E-31).

Tableau E-31 : Structure et condition de conversion hydrothermale du crotonaldéhyde

Essai	Charge	Structure chimique	Mode de conversion	Température (°C)	Temps de séjour (min)
XI'	Crotonaldéhyde		Injection	370	10

Ce composé a été choisi sur la base qu'il fait partie des principaux produits aqueux identifiés par GC lors des conversions des glucides (Tableau E-27). La diminution de son rendement de conversion montre qu'il s'agit probablement d'un intermédiaire réactionnel. L'origine de ce composé qui est un aldéhyde α,β insaturé à 4 atomes de carbone peut s'expliquer par la rupture du glucose en érythrose par rétro-aldolisation suivie de réactions de déshydratation. Ce composé insaturé conjugué a donc été choisi pour étudier les réactions de condensation qui ont lieu au cours d'un traitement hydrothermal.

Le bilan carbone ainsi que le spectre de masse ESI^+-FT-ICR/MS des produits aqueux et les rendements déterminés par GC sont présentés respectivement dans la Figure E-96.



c)				
14,28 ± 2,14 %m/m	0,70 ± 0,10 %m/m	0,98 ± 0,15 %m/m	0,13 ± 0,02 %m/m	0,24 ± 0,04 %m/m
0,38 ± 0,06 %m/m	0,09 ± 0,01 %m/m	0,04 ± 0,01 %m/m	0,27 ± 0,03 %m/m	1,37 ± 0,14 %m/m

Figure E-96 : a) Bilan carbone, b) Spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux et c) Rendement GC de produits aqueux de condensation de la conversion du crotonaldéhyde en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 minutes

Après la conversion du crotonaldéhyde et retour aux conditions ambiantes, les effluents de conversion se composent d'une phase gaz et d'une phase aqueuse dans laquelle se trouvent de petites gouttelettes non miscibles dispersées à la surface et sur les parois de l'autoclave. Les gouttelettes de composés hydroinsolubles étant toutes dispersées et en faible quantité, elles n'ont pas pu être récupérées pour être quantifiées. Cependant elles ont quand même fait l'objet d'analyse GC par ajout de méthanol comme co-solvant pour permettre leur solubilisation. Ainsi, les seuls rendements carbone qui ont pu être déterminés sont celui des produits gazeux qui représente 3,0 ± 0,3 %m/m et celui des composés qui sont solubilisés dans la phase aqueuse qui correspond à 25,3 ± 3,5 %m/m. Ainsi, la majorité des produits ne sont pas solubles dans l'eau. Les produits aqueux ont fait l'objet de caractérisations en ESI$^+$-FT-ICR/MS et en GC. Or, comme certains des produits de conversion ne sont que partiellement solubles dans l'eau, les rendements GC ne traduisent pas le rendement total des analytes mais uniquement le rendement de la fraction solubilisée dans l'eau. Ainsi, ces résultats n'ont pas pour but de quantifier avec précision les rendements des différents produits mais de montrer certains produits qui ont été formés en quantités significatives au cours de la conversion hydrothermale du crotonaldéhyde.

Le spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS des produits aqueux a un aspect similaire à celui des produits du glucose avec une distribution dense en pics allant jusqu'à environ 350-550 Th et des produits de masses moléculaires bien plus importantes que le produit de départ. La caractérisation GC des produits aqueux de conversion confirme la présence de produits de condensation en détectant des composés qui contiennent des nombres de carbone plus

importants que le crotonaldéhyde du type carbonyles insaturés linéaires et cycliques, furanes et benzèniques. Ces produits de condensations identifiés dans la phase aqueuse ont aussi été détectés dans la phase organique en quantité importante. Ainsi, les faibles valeurs des rendements des produits de condensation qui sont obtenus par GC dans la phase aqueuse sous-estiment fortement les rendements totaux en produits de condensation. Cependant, il est important de souligner que pour les produits de condensation aqueux comme le diméthyl-cyclopentènone et les benzaldéhydes, leurs rendements dans la phase aqueuse sont plus importants que lors de la conversion du glucose ou du xylose dans les mêmes conditions.

Ainsi, ces résultats démontrent qu'au cours de la conversion hydrothermale des glucides, des produits de condensation du type cyclopentènones, furanes et benzènes substitués proviennent de fragments oxygénés insaturés comme le crotonaldéhyde. Une voie réactionnelle de formation de composés aromatiques de hautes masses moléculaires à partir de fragments de conversion existe donc bien de façon significative. Cette voie d'aromatisation indirecte a aussi été très récemment montrée par Cattalo et *al*. en 2010. Cette expérience est donc en accord avec cet auteur.

La suite du paragraphe est consacrée à la mise en avant des différentes réactions qui aboutissent à la formation des produits de condensation qui ont été identifiés lors des conversions hydrothermales des glucides. Cependant, l'étude des structures chimiques des produits de condensation et de leurs évolutions avec les conditions opératoires ne permet que de faire des hypothèses sur les réactions de condensation qui accompagnent la conversion hydrothermale des glucides. En effet, le système réactionnel étudié est constitué de nombreux composés différents qui se trouvent en mélange dans le milieu hydrothermal (Annexe n°VIII). Le mélange est constitué de nombreux composés différents qui possèdent des sites électrophiles et/ou nucléophiles susceptibles de réagir ensemble par condensation. Ainsi, les réactions de condensation qui peuvent se dérouler en même temps dans le système réactionnel sont très variées. Par conséquent, les structures chimiques des produits qui résultent des condensations proviennent de successions complexes de réactions.

- **Condensation aldolique et cétolique**

Les condensations aldolique et cétolique se font entre aldéhydes ou cétones respectivement. Elles sont généralement suivies d'une déshydratation, la réaction est dans ce cas appelée la crotonisation (Figure E-97). Or, la crotonisation se fait facilement dans le milieu hydrothermal. Par exemple la crotonisation dans l'eau sous pression à 275°C du n-butyraldéhyde est à l'origine de la formation du 2-éthyl-3-hexènal avec 100% de conversion et 85% de sélectivité (Nolen et al., 2003). Ces réactions ont été suggérées par Srokol et *al*. en 2004 pour expliquer la formation des produits de condensation lors de la conversion hydrothermale des glucides. Les résultats de cette thèse sont cohérents avec cette voie réactionnelle car la crotonisation permettrait d'expliquer la formation des composés carbonyles insaturés conjugués linéaires et cycliques ayant un nombre de carbone plus important que le crotonaldéhyde ; ces composés ont été trouvés au cours de sa conversion hydrothermale.

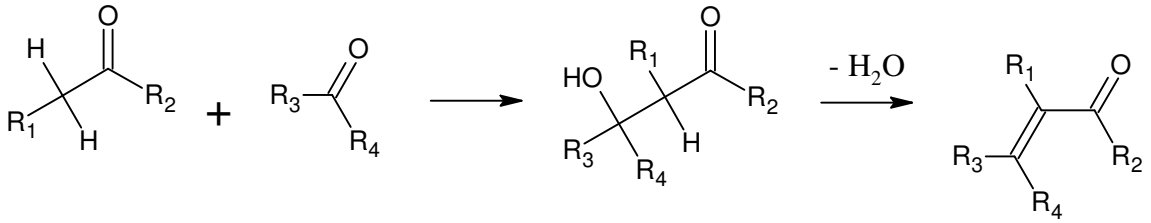


Figure E-97 : Réaction de crotonisation

Les produits de crotonisation peuvent expliquer la formation des cyclopentènones. Ces produits du type cyclopentènone ont souvent été identifiés dans les produits de conversion hydrothermale des glucides (Catallo et al., 2010; Karagoz et al., 2005; Kruse and Gawlik, 2003) mais leur formation à notre connaissance n'a jamais été décrite. Les résultats obtenus au cours de cette thèse permettent de supposer la formation de cyclopentènones par des réactions du type cyclisation de Nazarov de composés divinylcétoniques provenant de réactions de crotonisation (Figure E-98).

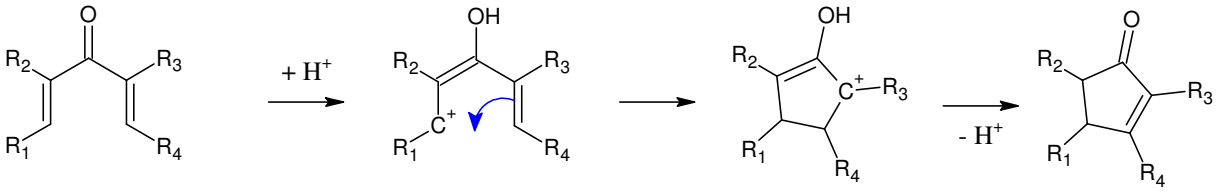


Figure E-98 : Formation des cyclopentènones supposée par cyclisation du type Nazarov des produits divinylcétoniques des réactions de crotonisation

- **Cycloaddition de Diels-Alder**

Les réactions concertées du type cycloaddition de Diels-Alder ont déjà été observées dans le milieu hydrothermal. Par exemple, la réaction du cyclopentanediène avec le maléate de diéthyle en milieu aqueux à 375°C forme le 2,3-diéthylester-5-norbonène avec un taux de conversion de 86% après une heure (Korzenski and Kolis, 1997). Lorsque ces travaux ont commencé en 2007, ce type de réaction n'avait à notre connaissance jamais été suggéré par les auteurs de la littérature comme réaction de condensation au cours de la conversion des glucides. Ce n'est que très récemment que Catallo et *al*. en 2010 ont proposé ces réactions parmi la voie d'aromatisation indirecte des produits des glucides. En effet, les mécanismes concertés pourraient expliquer la formation de produits qui ont des cycles benzèniques substitués à partir de composés linéaires insaturés conjugués comme le crotonaldéhyde ou bien à partir de pentose comme le xylose. La formation de tels composés benzéniques comme les benzaldéhydes substitués à partir de la crotonaldéhyde peut être suggérée d'après une cycloaddition entre des produits polyinsaturés conjugués de crotonisation avec des aldéhydes-α,β-insaturés pour former des cycles cyclohexène qui peuvent donner par la suite des cycles benzèniques par déshydrogénation (Figure E-99).

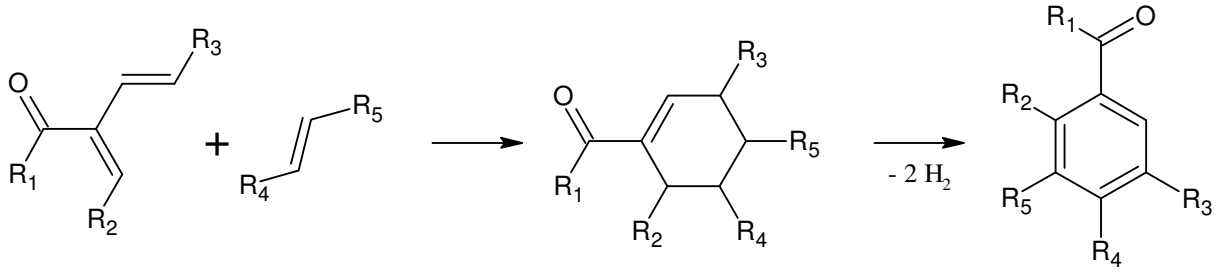


Figure E-99 : Réaction proposée de la formation de composés benzèniques substitués au cours de la conversion du crotonaldéhyde par cycloaddition de Diels-Alder de produits polyinsaturés conjugués de crotonisation avec des aldéhydes-α,β-insaturés

- **Alkylation et acylation des cycles aromatiques**

Comme dans le cas de la monobenzone et de la lignine, au cours de la conversion hydrothermale des glucides, des composés aromatiques sont en présence d'alcools, de carbonyles et d'acides carboxyliques. Ainsi, des réactions d'alkylation et d'acylation des cycles aromatiques se produisent aussi lors de la conversion des glucides. Les résultats GC sont semblables à ceux de la lignine dans le sens où ils permettent de montrer que les rendements en composés benzéniques alkylés (crésol, diméthylphénol, éthylphénol, méthylbenzènediol, éthylbenzènediol et méthylbenzènetriol) augmentent au cours de la conversion du glucose et que les positions des alkyles majoritaires sont en position *ortho*. Ainsi, ces résultats vont dans le sens de réactions d'alkylations des composés benzèniques hydroxylées par le méthanol, l'éthanol ou d'autres composés électrophiles qui pourraient subir des réarrangements et des fragmentations.

L'alkylation et l'acylation des cycles aromatiques dans le milieu hydrothermal est à l'origine de la formation de composés aromatiques polycycliques par réarrangement et cyclisation des substituants (Katritzky et al., 1997). Ce phénomène semble avoir lieu au cours de la conversion hydrothermale des glucides de manière significative du fait que des composés du type benzofurane ou indanone soient détectés par GC dans les phases aqueuses. Or ces composés ont une solubilité faible dans l'eau et celle-ci diminue avec l'augmentation des masses moléculaires des composés. Ainsi, ce phénomène d'aromatisation polycyclique par alkylation des composés aromatiques va dans le sens de la formation croissante au cours du temps des composés hydroinsolubles et de la diminution importante des quantités en acides carboxyliques. La Figure E-100 propose un schéma de formation par acylation des acides carboxyliques sur les composés benzèniques des structures indanones qui pourraient composer les produits hydroinsolubles.

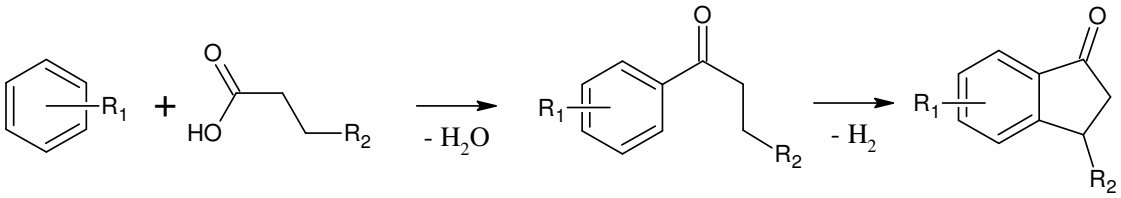


Figure E-100 : Réaction proposée pour la formation des structures indanones par acylation des acides carboxyliques sur les cycles benzèniques au cours de la conversion des glucides

En conclusion sur les réactions de condensation qui accompagnent la conversion hydrothermale des glucides, du fait de la diversité des produits de conversion, les condensations sont nombreuses et complexes. Ces réactions sont à l'origine de la grande diversité en nombre de carbone et en fonctions chimiques des différents composés

aromatiques retrouvés lors de la conversion hydrothermale des glucides. L'approche analytique n'a pas permis de définir dans le détail la structure moléculaire des produits hydroinsolubles. Cependant, l'identification des analytes GC de hautes masses moléculaires comme les benzofuranes et les indanones permettent de supposer par extrapolation que ces composés ont des structures polycycliques très complexes qui comportent entres autres des motifs benzofuranes et indanones alkylés. La formation de ces composés se fait probablement de façon aléatoire par la combinaison de différentes réactions de condensation dont les principales pourraient être des aldolisations et cétolisations, des cycloadditions de Diels-Alder et des alkylations et acylations des cycles aromatiques. Ainsi, les produits de condensation de très hautes masses moléculaires ont probablement à la fois des structures polycycliques condensées et des structures alkylées, ces structures faisant intervenir l'élément oxygène. De manière à résumer les données obtenues au cours de ce travail de thèse sur la réactivité hydrothermale des glucides, un schéma réactionnel actualisé par rapport aux données de la littérature est proposé dans le paragraphe suivant.

IV.4 Schéma réactionnel de conversion hydrothermale des composés glucidiques

Les produits de conversion hydrothermale des glucides, même à partir de composés monomériques comme le glucose ou le xylose, représentent des mélanges de nombreux composés qui sont très polydisperses en terme de fonctions chimiques et de masses moléculaires. Ainsi, le schéma réactionnel de conversion est complexe car il fait intervenir de nombreuses voies compétitives de fragmentations, de réarrangements et de condensations dont les mécanismes réactionnels sont à la fois ioniques et radicalaires. Les résultats obtenus au cours de cette thèse ont permis de proposer une version actualisée du schéma réactionnel de conversion hydrothermale des glucides (Figure E-101).

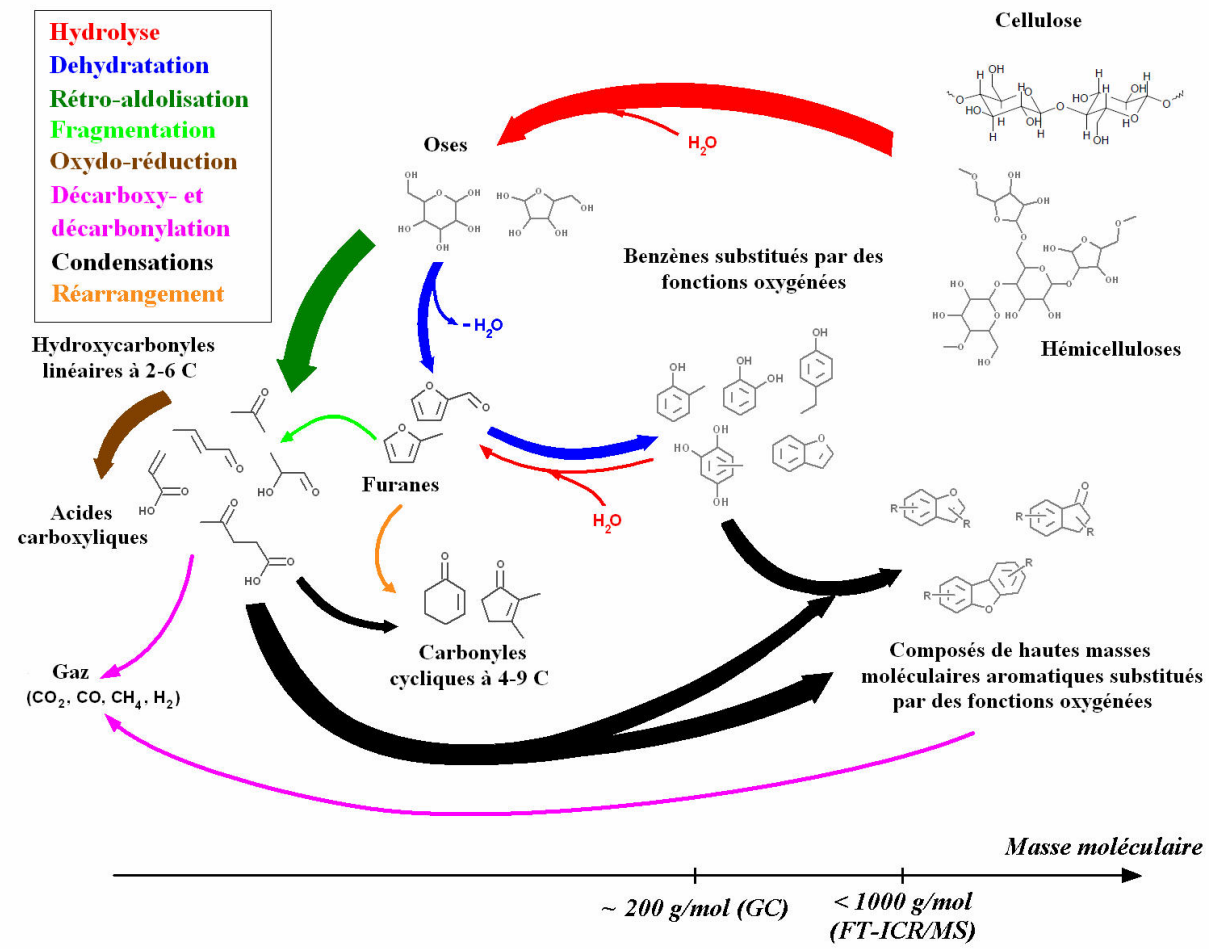


Figure E-101 : Schéma réactionnel de conversion hydrothermale des glucides (→, ━► : prédominance des voies réactionnelles)

Le schéma fait apparaître la voie d'hydrolyse des polysaccharides décrite dans la littérature qui donne formation à des monosaccharides de la famille des hexoses et des pentoses qui ont un schéma réactionnel semblable dans nos conditions d'étude. Le schéma de conversion des oses est très complexe du fait qu'il fait intervenir de nombreuses voies réactionnelles et de nombreux composés différents qui réagissent entre eux. Dans les conditions hydrothermales étudiées, trois grandes voies réactionnelles peuvent être distinguées :

- La fragmentation des oses par rétroaldolisation en composés oxygénés comportant des fonctions alcools et carbonyles. Cette réaction est très bien décrite dans les études de la littérature en réacteur tubulaire avec des temps de séjour de quelques secondes. La forte proportion d'acides carboxyliques et de cétones qui a été détectée dans les conditions étudiées montre que les fragments de rétroaldolisation ont tendance à subir des oxydations partielles dans le milieu hydrothermal. Ce caractère oxydant du milieu hydrothermal a aussi été observé lors des conversions des composés phénoliques.

- La voie « d'aromatisation directe » par déshydratations des oses à l'origine de produits aromatiques furaniques. Les furanes seraient des intermédiaires réactionnels qui peuvent se réarranger soit en composés benzèniques hydroxylés soit en carbonyles insaturés conjugués. Cette voie réactionnelle a pendant longtemps permis d'expliquer l'origine des composés aromatiques par les auteurs de la littérature.

- La voie « d'aromatisation indirecte » par condensation des nombreux composés qui se trouvent en présence les uns avec les autres dans le milieu réactionnel. Les fragments qui sont riches en groupements carbonyles peuvent se condenser ensemble par aldolisation et cétolisation pour former des carbonyles insaturés conjugués dont l'augmentation de la longueur de chaîne va entraîner une cyclisation. D'autre part, les fragments qui sont généralement insaturés vont pouvoir s'additionner par mécanisme concerté et former d'autres composés insaturés et aromatiques. Les résultats obtenus dans cette étude ont permis de proposer des mécanismes de formation des cyclopentènones et indanones qui sont des structures qui avaient été rarement mises en évidence dans la littérature parmi les produits de conversion des glucides et dont la formation n'a à notre connaissance jamais été expliquée. Les composés aromatiques peuvent réagir avec les nombreux électrophiles du système réactionnel pour s'alkyler et former une multitude de composés aromatiques mono- et bicycliques partiellement solubles dans l'eau ainsi que des composés polycycliques de hautes masses moléculaires insolubles dans l'eau. Les composés de condensation aromatiques peuvent probablement réagir aussi ensemble pour former des produits de très hautes moléculaires. Cette voie réactionnelle décrite très récemment dans la littérature a été mise en évidence dans ces travaux de thèse.

Les rendements obtenus au cours de cette étude permettent de montrer que les voies réactionnelles dominantes dans les conditions étudiées seraient dans un premier temps la fragmentation des oses ainsi que l'oxydation des fragments, suivies de la condensation des produits de conversion à l'origine de quantités significatives de composés aromatiques de hautes masses moléculaires. Ce schéma est donc très différent de celui de la lignine, la différence réactionnelle entre les deux charges sera discutée dans le chapitre F.

IV.5 Conclusion sur la réactivité des glucides

La réactivité des composés de l'holocellulose a été étudiée à l'aide de composés modèles monomériques (glucose et xylose) ainsi que de celluloses sous leur forme macromoléculaire semi-cristalline. Ces composés ont été convertis dans différentes conditions de réaction de vitesse de chauffe (modes batch et injection), de températures (370 et 390°C) et de temps séjour (de 5 à 40 minutes). La caractérisation des produits de conversion a été possible grâce à l'approche analytique multi-techniques développée au cours de ce travail de thèse.

L'étude intensive de la conversion hydrothermale du glucose par les différents auteurs de la littérature depuis plus de 20 ans a permis d'identifier certaines réactions qui se déroulent au cours de la conversion des glucides. Cependant, les études ayant été principalement réalisées avec des temps de réaction de quelques secondes, ce sont principalement les réactions initiales qui ont été déterminées. De plus, la caractérisation moléculaire des composés de hautes masses moléculaires étant moins accessible que celle des composés de faibles masses moléculaires, les réactions de condensation à l'origine de produits de hautes masses moléculaires sont relativement peu étudiées et donc très mal connues par rapport aux réactions à l'origine des produits de faibles masses moléculaires. Ainsi, cette étude a permis d'étudier plus particulièrement les réactions qui se font pour des temps de séjours de plusieurs minutes au cours de la conversion hydrothermale des glucides et notamment les réactions de condensations.

Les différentes charges glucidiques ont été converties et caractérisées par la même approche analytique. La comparaison de la réactivité d'un polysaccharide (cellulose), d'un

hexose (glucose) et d'un pentose (xylose) montre qu'ils ont des rendements globaux relativement similaires. Une seule particularité réactionnelle a été observée pour la conversion du xylose qui est à l'origine d'une quantité de furfural plus importante que dans le cas du glucose. Cependant, le schéma réactionnel semble identique pour l'ensemble des glucides dans les conditions de réaction étudiées. Cette remarque a permis de restreindre l'étude de réactivité au glucose et ainsi d'approfondir plus particulièrement son étude de manière à élaborer un schéma réactionnel commun aux composés glucidiques.

Bien que l'approche analytique développée ne permet la quantification que d'une fraction des produits, elle a permis d'apporter des éléments nouveaux sur la réactivité des glucides. Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent une importante polydisprsité en masses moléculaires et en familles chimiques des produits. Une telle polydispersité en masses moléculaires des produits de conversion des glucides n'avait à notre connaissance jamais été mise en évidence avant la caractérisation ESI^+-FT-ICR/MS des échantillons obtenus dans cette étude. L'identification des structures chimiques des produits a permis d'identifier principalement trois voies réactionnelles compétitives: la fragmentation, l'aromatisation directe et les condensations. La caractérisation approfondie des produits de condensation a permis de lister de façon non exhaustive des réactions pouvant expliquer la structure des produits de condensation (aldolisations, cycloadditions concertés, alkylation des cycles aromatiques). Cependant, le schéma réactionnel des glucides étant très complexe et les produits très nombreux, l'étude détaillée des réactions de condensation nécessiterait une caractérisation plus poussée des produits de condensation.

V Conclusion et perspectives sur les schémas réactionnels des composés glucidiques et ligneux en conversion hydrothermale

L'étude de la réactivité de composés modèles mono-, di- et polymériques dans les domaines sub- et supercritiques pour différents temps de séjour compris entre 5 et 40 minutes a permis de proposer des schémas réactionnels pour les composés ligneux et glucidiques, schémas actualisés par rapport à ceux décrits dans la littérature à l'aide des nouvelles voies démontrées dans ce travail.

L'outil expérimental utilisé a permis d'étudier les conversions avec des temps de séjour de plusieurs minutes mais avec un temps de chauffe quasiment nul. Ainsi, les conditions de conversion étudiées sont originales par rapport à celles que l'on peut généralement observer dans la littérature avec des mises en œuvre tubulaire ou batch.

Notre approche analytique spécifique a permis d'apporter des éléments inédits sur les composés de hautes masses moléculaires dont la caractérisation n'est généralement pas réalisée dans les études de la littérature. Ainsi, il a été notamment montré dans cette étude l'importante polydispersité des produits de conversion du glucose à l'aide de la spectrométrie de masse FT-ICR/MS ainsi que la structure pluri-benzylée des produits de la conversion de la monobenzone mise en évidence par MS^n. De plus, la comparaison des conversions des composés glucidiques et ligneux dans les mêmes conditions opératoires a été réalisée, ce qui est impossible à partir des données de la littérature. Ainsi, l'approche expérimentale de cette étude *via* les conversions en unité pilote de composés modèles pendant plusieurs minutes et l'approche analytique multi-techniques ont permis de focaliser l'étude de réactivité sur la compétition existant entre les réactions de fragmentation et de condensation. Une différence d'origine des produits de hautes masses moléculaires en fonction de la nature de la charge a été mise en évidence : ceux issus de la lignine proviendraient principalement de la

dépolymérisation partielle préférentiellement au niveau des liaisons éther de la lignine alors que ceux issus des composés glucidiques proviendraient principalement de la condensation de fragments de conversion. Les données originales obtenues sur les produits de condensation des oses et des composés phénoliques ont permis de poser des hypothèses sur les réactions de condensation. Par ailleurs, une étude spécifique sur les réactions de condensation pourrait être envisagée de manière à valider ces hypothèses et améliorer les connaissances sur les phénomènes régissant la compétition entre les réactions de fragmentation et de condensation. Cette étude pourrait être réalisée à l'aide de composés plus simples que ceux utilisés ici comme la crotonaldéhyde par exemple. De plus, cette étude nécessiterait des caractérisations analytiques plus poussées des composés de hautes masses moléculaires, les axes d'amélioration ayant déjà été évoqués dans le chapitre D précédent.

Les résultats obtenus dans ces travaux mettent en avant des informations clefs sur les particularités des produits de conversion telles que le fait qu'ils soient moins riches en oxygène que les composés initiaux ou que des produits de structures aromatiques soient formés à partir de la conversion de glucides. Ces informations sont importantes dans l'optique d'orienter les liquéfactions de façon sélective pour des applications pour carburants ou pour la chimie fine. Cependant, un manque notable de sélectivité peut être observé du fait de la grande polydispersité des produits. De manière à apporter une meilleure maîtrise de la compétition entre les principales voies réactionnelles, il serait primordial de comprendre l'influence du milieu hydrothermal et des conditions opératoires sur les voies réactionnelles. Ainsi, l'évolution des propriétés des effluents de conversion en fonction de la charge lignocellulosique convertie et des conditions de réaction sera présentée et discutée dans le chapitre F suivant.

VI Références

1. Catallo W. J., Shupe T. F., Comeaux J. L., and Junk T., **2010.** Transformation of glucose to volatile and semi-volatile products in hydrothermal (HT) systems. Biomass and Bioenergy 34, 1-13.

2. Chandler K., Liotta C. L., and Eckert C. A., **1998.** Tuning alkylation reactions with temperature in near-critical water. AIChE 44, 2080-2087.

3. Funke A. and Ziegler F., **2010.** Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanissms for process engineering. Biofuels, Bioproducts & Biorefining 4, 160-177.

4. Karagoz S., Bhaskar T., Muto A., and Sakata Y., **2005.** Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment. Fuel 84, 875-884.

5. Katritzky A. R., Ignatchenko E. S., Allin S. M., Barcock R. A., Siskin M., and Hudson C. W., **1997.** Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 29.1 Reactions of Aryl Hydrocarbons, Aryl N-Oxides, and Aryl Carbonyl Compounds in Supercritical Water at 460 °C. Energy & Fuels 11, 160-173.

6. Korzenski M. B. and Kolis J. W., **1997.** Diels-Alder reactions using supercritical water as an aqueous solvent medium. Tetrahedron Letters 38, 5611-5614.

7. Kruse A. and Gawlik A., **2003.** Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 267-279.

8. Mao J., Holtman K. M., Scott J. T., Kadla J. F., and Schmidt-Rohr K., **2006.** Differences between Lignin in Unprocessed Wood, Milled Wood, Mutant Wood, and Extracted Lignin Detected by 13C Solid-State NMR. Journal of Agricultural and Food Chemistry 54, 9677-9686.

9. Nolen S. A., Liotta C. L., Eckert C. A., and Glaser R., **2003.** The catalytic opportunities of near-critical water: a benign medium for conventionally acid and base catalyzed condensations for organic synthesis. Green Chemistry 5, 663-669.

10. Roberts V., Fendt S., Lemonidou A. A., Li X., and Lercher J. A., **2010.** Influence of alkali carbonates on benzyl phenyl ether cleavage pathways in superheated water. Applied Catalysis B: Environmental In Press, Corrected Proof,

11. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., and Arai K., **2002a.** Ortho-Selective Alkylation of Phenol with 2-Propanol without Catalyst in Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 3064-3070.

12. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., and Arai K., **2001.** Non-catalytic and selective alkylation of phenol with propan-2-ol in supercritical water. Chemical Communications 1566-1567.

13. Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Richard L. S., and Arai K., **2002b.** Regioselectivity of phenol alkylation in supercritical water. Green Chemistry 4, 449-451.

14. Sevilla M. and Fuertes A. B., **2009.** The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. Carbon 47, 2281-2289.

15. Siskin M., Brons G., Vaughn S. N., Katritzky A. R., and Balasubramanian M., **1990.** Aqueous organic chemistry. 3. Aquathermolysis: reactivity of ethers and esters. Energy & Fuels 4, 488-492.

16. Wahyudiono, Sasaki M., and Goto M., **2008.** Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 47, 1609-1619.

17. Wahyudiono, Sasaki M., and Goto M., **2009.** Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor. Fuel 88, 1656-1664.

18. Yu Y. and Wu H., **2010.** Understanding the Primary Liquid Products of Cellulose Hydrolysis in Hot-Compressed Water at Various Reaction Temperatures. Energy & Fuels 24, 1963-1971.

F. ÉTUDES COMPARÉES ET MODÉLISATION CINÉTIQUE DE LA RÉACTIVITÉ DES LIGNOCELLULOSES DANS LE MILIEU AQUEUX SUB- ET SUPERCRITIQUE

I INTRODUCTION 226

II ÉCHANTILLONS CHOISIS 226

II.1 CHARGES LIGNOCELLULOSIQUES ÉTUDIÉES 226
II.2 DOMAINE OPÉRATOIRE ÉTUDIÉ 227

III HYPOTHÈSES DE TRAVAIL 227

III.1 ESTIMATION DE LA RÉPARTITION DU CARBONE DANS LES DIFFÉRENTES PHASES 227
III.2 DÉTERMINATION DES RATIOS MOLAIRES H/C ET O/C 228
III.3 ESTIMATION DU TAUX D'AROMATICITÉ DES PRODUITS 229
III.4 RENDEMENT EN FAMILLE CHIMIQUE DE RÉACTIVITÉ SIMILAIRE 230

IV RÉSULTATS ET DISCUSSION DE L'ÉTUDE COMPARATIVE DES RÉACTIVITÉS 230

IV.1 RÉSULTATS 230
IV.2 COMPARAISON DES RÉACTIVITÉS DES COMPOSÉS GLUCIDIQUES ET LIGNEUX SEULS ET EN MÉLANGE 237
IV.3 INFLUENCE DES TEMPÉRATURES SUB- ET SUPERCRITIQUES 240
IV.4 SCHÉMA RÉACTIONNEL DES LIGNOCELLULOSES EN CONVERSION HYDROTHERMALE 241
IV.5 CONCLUSION 242

V MODÈLE CINÉTIQUE DE LA CONVERSION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES 243

V.1 MODÉLISATION 243
V.1.a Modèle de réacteur 243
V.1.b Schéma réactionnel 244
V.1.c Modèle cinétique 246
V.2 RÉSOLUTION 248
V.2.a Données expérimentales 248
V.2.b Méthode de résolution 249
V.3 RÉSULTATS DE LA MODÉLISATION CINÉTIQUE 249
V.4 DISCUSSION SUR LE MODÈLE CINÉTIQUE 253

VI CONCLUSION 254

VII RÉFÉRENCES 256

I Introduction

Les constituants glucidiques et ligneux de la biomasse lignocellulosique ont fait l'objet dans le chapitre E d'une étude de réactivité en conversion hydrothermale avec la proposition d'une part d'un schéma réactionnel spécifique des composés ligneux et d'autre part d'un schéma réactionnel particulier aux oses. La biomasse lignocellulosique étant un matériau composite de ces deux familles de composés, se pose la question du comportement de ces différentes macromolécules lorsqu'elles sont converties ensemble et non plus séparément comme vu dans le chapitre précédent.

Par ailleurs, les schémas réactionnels établis sont complexes car ils font intervenir de nombreuses voies réactionnelles différentes. Il se pose aussi la question de l'influence des propriétés du milieu réactionnel ainsi que des conditions opératoires sur ces voies réactionnelles.

L'objectif de ce chapitre est d'apporter des éléments de réponse à ces questions en comparant les sélectivités de conversion des composés glucidiques et ligneux, convertis seuls et en mélange dans différentes conditions de conversion hydrothermale. Les enjeux de ces discussions sont d'une part d'apporter des informations sur la pertinence de convertir la biomasse lignocellulosique complète ou de réaliser un fractionnement de celle-ci en amont de sa conversion en vue d'une valorisation en bases pour carburants ou en produits chimiques ; et d'autre part d'apporter des éléments de réponse sur les paramètres expérimentaux qui influencent les sélectivités de conversion.

Dans un premier temps, les conditions utilisées pour cette étude ainsi que les hypothèses posées pour l'exploitation des résultats seront présentées. Ensuite, les résultats sur l'évolution des rendements des produits de réaction en fonction de la nature de la charge et de la température de réaction seront décrits et discutés. Finalement, un premier modèle cinétique original de la conversion hydrothermale des lignocelluloses basé sur un regroupement des produits par familles de réactivité sera proposé avec la détermination des paramètres cinétiques associés.

II Échantillons choisis

II.1 Charges lignocellulosiques étudiées

Il a été montré dans le chapitre E que le glucose pouvait être utilisé comme composé modèle représentatif des composés holocellulosiques dans les conditions étudiées. De manière à comparer la réactivité des composés glucidiques et ligneux dans les différentes conditions de conversion hydrothermale, les charges lignocellulosiques étudiées sont le glucose et la lignine convertis séparément et en mélange.

L'analyse compositionnelle de la lignine a montré qu'elle contient 7 %m/m de glucides (Annexe n°VI). Dans le chapitre précédent, la présence de glucides dans la lignine a pu être négligée pour l'élaboration du schéma réactionnel. Cependant, pour la modélisation cinétique, la présence de 7 %m/m de glucide dans la lignine va être pris en compte.

Les études réalisées sur les lignocelluloses modèles ont montré la pertinence du mode de conversion en injection pour étudier des temps de réaction courts de 5 minutes en limitant la période de chauffe du milieu réactionnel et favoriser ainsi le rendement en composés aqueux et faciliter la caractérisation des produits formés. Cependant, le système d'introduction de l'unité pilote ne permet pas l'injection de cellulose ni de biomasse complète comme le bois dans les concentrations étudiées. Contrainte par ce paramètre expérimental, l'étude a été réalisée avec un mélange modèle de glucose et de lignine (78/22 %m/m) utilisé pour représenter le comportement d'une biomasse lignocellulosique bien que les interactions existant entre l'holocellulose et la lignine dans la matrice lignocellulosique ne puissent pas être prises en compte dans le cas de ce mélange.

II.2 Domaine opératoire étudié

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus à partir d'essais de conversion du mélange glucose/lignine réalisés en mode injection dans les domaines subcritique (à 350 et 370°C) et supercritique (à 390 et 400°C) pour des temps de séjour de 5, 20 et 40 minutes. Le glucose et la lignine ont été convertis séparément à 370 et 390°C pour des temps de séjour de 5, 10, 20 et 40 minutes. Le temps initial de réaction correspond à l'injection de la charge dans l'autoclave et le temps final de réaction correspond au début du refroidissement par le vortex d'air. La pression, la concentration initiale ainsi que la vitesse de chauffe sont conservées constantes à 25 MPa, 2 %m/m et 1500 rpm.

III Hypothèses de travail

Compte tenu de la complexité chimique des effluents de conversion, il a été choisi de suivre l'évolution de la répartition du carbone dans les différentes phases produites ainsi que les compositions élémentaires (ratios molaires H/C et O/C), le taux d'aromaticité des produits et les familles chimiques de réactivité en fonction des différentes conditions de réaction.

III.1 Estimation de la répartition du carbone dans les différentes phases

Les produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses se répartissent dans une phase gazeuse, une phase aqueuse et une phase hydroinsoluble (HI) (Figure C-2 du Chapitre C).

Il a été montré dans le chapitre D que la majorité des produits aqueux ont des masses moléculaires bien plus faibles que la plupart des produits hydroinsolubles. Par conséquent, la distinction des produits aqueux et des produits hydroinsolubles permet de distinguer deux ensembles de composés de masses moléculaires différentes. Ainsi, une hypothèse H1 peut être posée : les composés aqueux sont considérés comme des produits de plus faibles masses moléculaires que les composés hydroinsolubles.

Pour suivre la répartition des composés entre la phase aqueuse et la phase hydroinsoluble, il est nécessaire d'utiliser les rendements carbone. Cependant, comme l'ensemble du carbone initialement mis en jeu n'est pas quantifiable lors du déchargement de l'autoclave, une hypothèse H2 a dû être posée : la quantité de carbone non quantifiée lors du bilan carbone correspond à des composés hydroinsolubles piégés sur les parois ainsi que dans

les volumes morts de l'autoclave. Cette hypothèse se justifie par les observations expérimentales faites lors du nettoyage de l'autoclave après chaque conversion ainsi que par le fait que dans le cas des essais de conversion de la vanilline qui ne produit pas de composés hydroinsolubles de façon significative, les bilans carbone sont très satisfaisants (Par exemple 97,1 ± 13,6 %m/m en mode batch). Par conséquent, la quantité de carbone contenue dans les produits condensés non solubles dans l'eau est déterminée en sommant le carbone quantifié dans les produits hydroinsolubles avec le carbone non détecté lors du bilan carbone sur l'autoclave. Suite à l'hypothèse H2, le rendement carbone en produits hydroinsolubles discuté dans ce chapitre ($Y(H2)_{C,\ HI}$) est donc calculé d'après l'Équation F-4.

Équation F-4 : $$Y(H2)_{C,\ HI} = \frac{m_{C,\ lignocellulose} - m_{C,\ produits\ gaz} - m_{C,\ produits\ aqueux}}{m_{C,\ lignocellulose}}$$

III.2 Détermination des ratios molaires H/C et O/C

L'étude des diagrammes de van Krevelen (Chapitre D) a montré que celui-ci pouvait être un outil pertinent pour visualiser et distinguer des composés aux caractéristiques chimiques différentes. Par conséquent, il est intéressant d'étudier l'évolution des ratios H/C et O/C au cours du temps de séjour en fonction de la nature de la charge et la température de réaction.

Ainsi, les ratios présentés dans ce chapitre correspondent aux composés hydroinsolubles récupérés et aux composés aqueux quantifiés par GC. Ces ratios décrivent donc une fraction de l'ensemble des produits de conversion dont les valeurs des rendements sont disponibles dans l'Annexe n°I. Pour les composés hydroinsolubles, les compositions élémentaires sont des données moyennes obtenues par analyses élémentaires. En ce qui concerne les composés aqueux, des ratios élémentaires moyens pour l'ensemble des analytes GC ont été déterminés à partir des quantifications obtenues par GC d'après l'Équation F-5 et l'Équation F-6.

Équation F-5 : $$A/C = \frac{12 \cdot m_A}{MM_A \cdot m_C}$$

Équation F-6 : $$m_A = \sum_{Analyte} \left(\frac{nb_A \cdot MM_A}{MM_{Analyte}} \cdot m_{Analyte} \right)$$

Avec,

A : l'élément C, H ou O

m_A : la masse en élément A dans l'ensemble des analytes GC aqueux

nb_A : le nombre d'élément A dans un analyte

MM_A : la masse molaire de l'élément A

$MM_{Analyte}$: la masse molaire de l'analyte

$m_{Analyte}$: la masse de l'analyte déterminée par GC

III.3 Estimation du taux d'aromaticité des produits

Dans ce chapitre, le caractère « aromatique » est attribué à l'ensemble des composés qui possèdent au moins un cycle furanique ou benzénique dans leur structure. Le chapitre E montre que les glucides qui sont des composés saturés peuvent se transformer en produits aromatiques dans nos conditions d'étude. De manière à comparer les effets du temps de réaction, de la nature de la charge et de la température, le taux d'aromaticité des produits peut être utilisé comme un descriptif pertinent à suivre au cours d'une conversion.

Afin de décrire l'ensemble des produits, des hypothèses doivent être faites. Rappelons que l'hypothèse H2 permet de considérer que les produits non quantifiés par le bilan carbone correspondent à des produits hydroinsolubles. L'hypothèse H3 pose que les produits hydroinsolubles sont des composés aromatiques, ce qui se justifie par le fait que les compositions élémentaires ainsi que les analyses Echo-MAS ^{13}C RMN montrent que les produits hydroinsolubles ont des caractéristiques semblables à des composés aromatiques.

Une quatrième hypothèse doit être posée sur la nature chimique des composés non quantifiés par GC dans la phase aqueuse. Le choix a été fait de faire l'hypothèse H4 suivante : les produits aqueux qui ne sont pas quantifiés par GC correspondent à des composés de hautes masses moléculaires aromatiques non éluables par la méthode. Cette hypothèse se justifie par un ensemble d'observations expérimentales. D'une part, des composés de masses moléculaires supérieures à 200 g/mol sont détectés par ESI^+-FT-ICR/MS et par SEC mais pas par GC. D'autre part, la différence entre les quantités de carbone déterminées par TOC et par GC évolue avec le temps de réaction dans le même sens que les quantités de produits hydroinsolubles : la quantité de produits aqueux non quantifiés par GC augmente au cours du temps de réaction du glucose alors qu'elle diminue au cours des conversions de lignine. Ces évolutions pourraient donc être liées au fait que les composés non quantifiés par GC seraient principalement des produits de masses moléculaires importantes qui sont répartis entre la phase aqueuse et la phase hydroinsoluble. En ce qui concerne la nature chimique de ces composés aqueux de masses moléculaires importantes non détectés par GC, ils sont probablement aromatiques comme les espèces de plus hautes masses moléculaires détectées par GC ainsi que les composés hydroinsolubles (HI). Cependant, des développements analytiques complémentaires seraient nécessaires pour identifier et quantifier les produits aqueux non quantifiés par GC afin de valider cette hypothèse.

Consécutivement aux hypothèses H2, H3 et H4, le taux d'aromaticité des produits (Ar) se détermine d'après l'Équation F-7 et l'Équation F-8.

Équation F-7 : $$Ar = \frac{m_{0,\ Lignocellulose} - m_{\mathrm{Pr}oduits\ quantifiés\ non\ aromatique}}{m_{0,\ Lignocellulose}}$$

Équation F-8 :

$$Ar = \frac{m_{0,\ Lignocellulose} - (m_{produits\ gazeux} - m_{Acides\ carboxyliques} - m_{Hydroxycarbonyles} - m_{Carbonyles\ cycliques})}{m_{0,\ Lignocellulose}}$$

Avec,

$m_{produits\ gazeux}$ la masse de produits gazeux

$m_{Acides\ carboxyliques}$ la masse quantifiée par GC dans la phase aqueuse des acides carboxyliques

$m_{Hydroxycarbonyles}$ la masse quantifiée par GC dans la phase aqueuse des hydroxycarbonyles linéaire à 2-6C

$m_{Carbonyles\ cycliques}$ la masse quantifiée par GC dans la phase aqueuse des carbonyles cycliques à 4-9C

III.4 Rendement en famille chimique de réactivité similaire

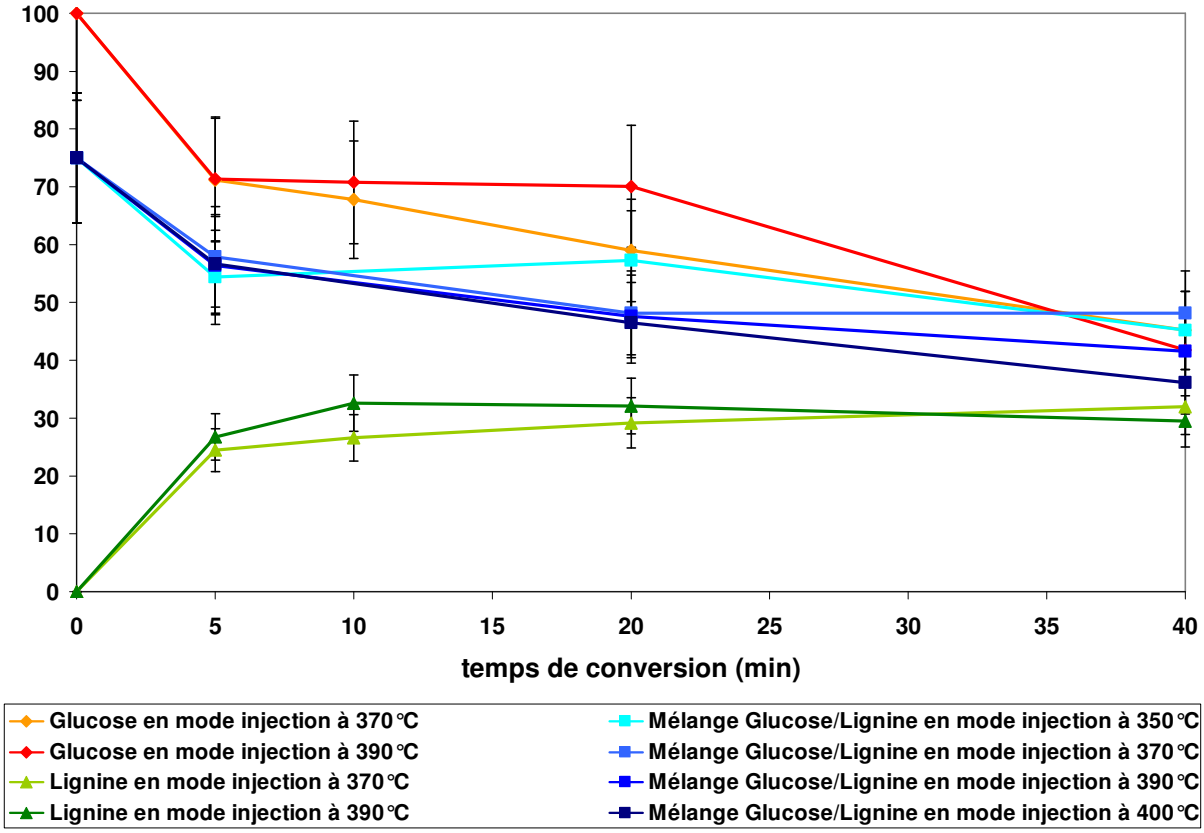
Une analyse moléculaire détaillée n'est accessible que pour les produits qui sont éluables par la méthode GC développée dans cette thèse. Les données déterminées par analyses GC seront utilisées et regroupées pour constituer des familles de réactivité dont l'évolution au cours du temps de séjour sera observée en fonction des conditions de réaction (nature de la charge de température et température).

IV Résultats et discussion de l'étude comparative des réactivités

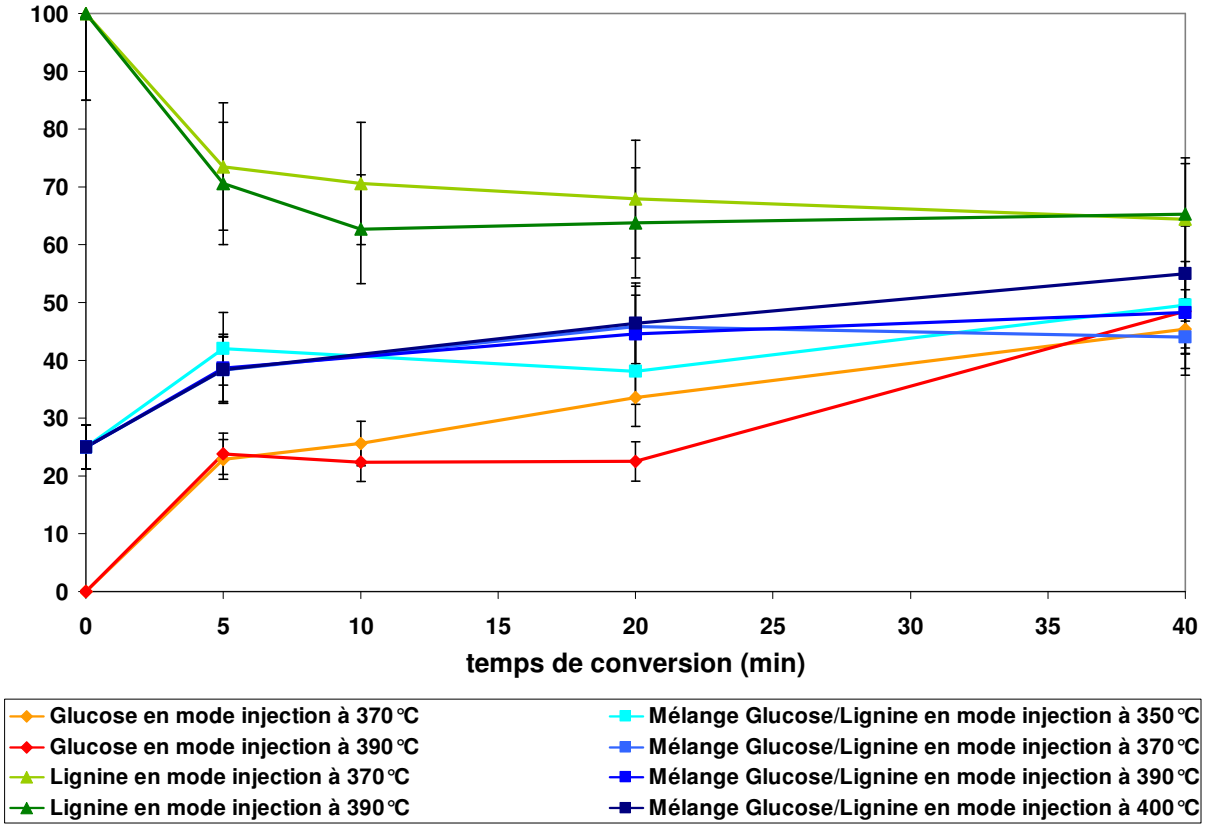
IV.1 Résultats

La Figure F-102 présente les évolutions au cours du temps de séjour des caractéristiques de conversion pour les charges lignocellulosiques seules et en mélange aux températures sub- et supercritiques. Les rendements carbone en produits gazeux étant relativement faible par rapport aux autres phases (inférieurs à 10 %m/m), les produits gazeux ne seront pas présentés dans cette partie.

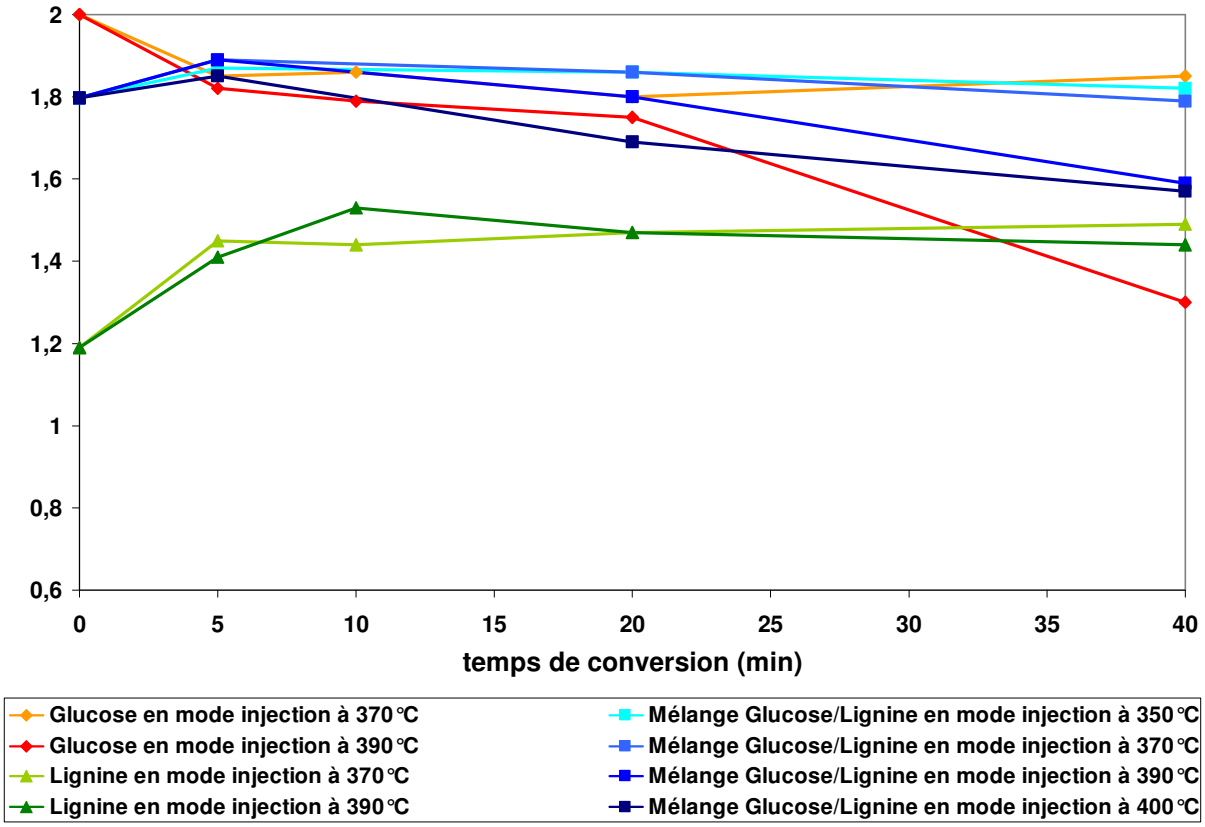
a) Rendement carbone en produits aqueux : $Y_{C,\ produits\ aqueux}$ **(% m/m)**



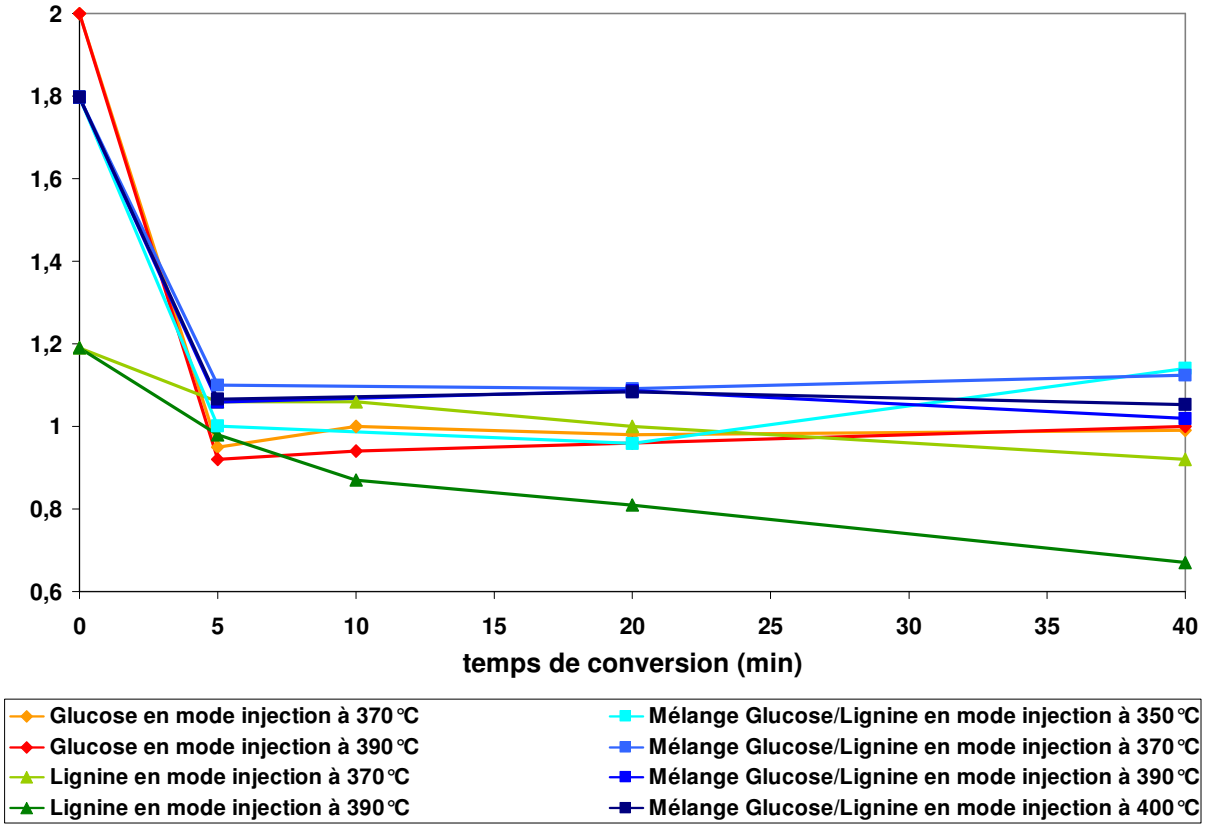
b) Rendement carbone en produits hydroinsolubles : $Y(H2)_{C,\ HI}$ **(% m/m)**



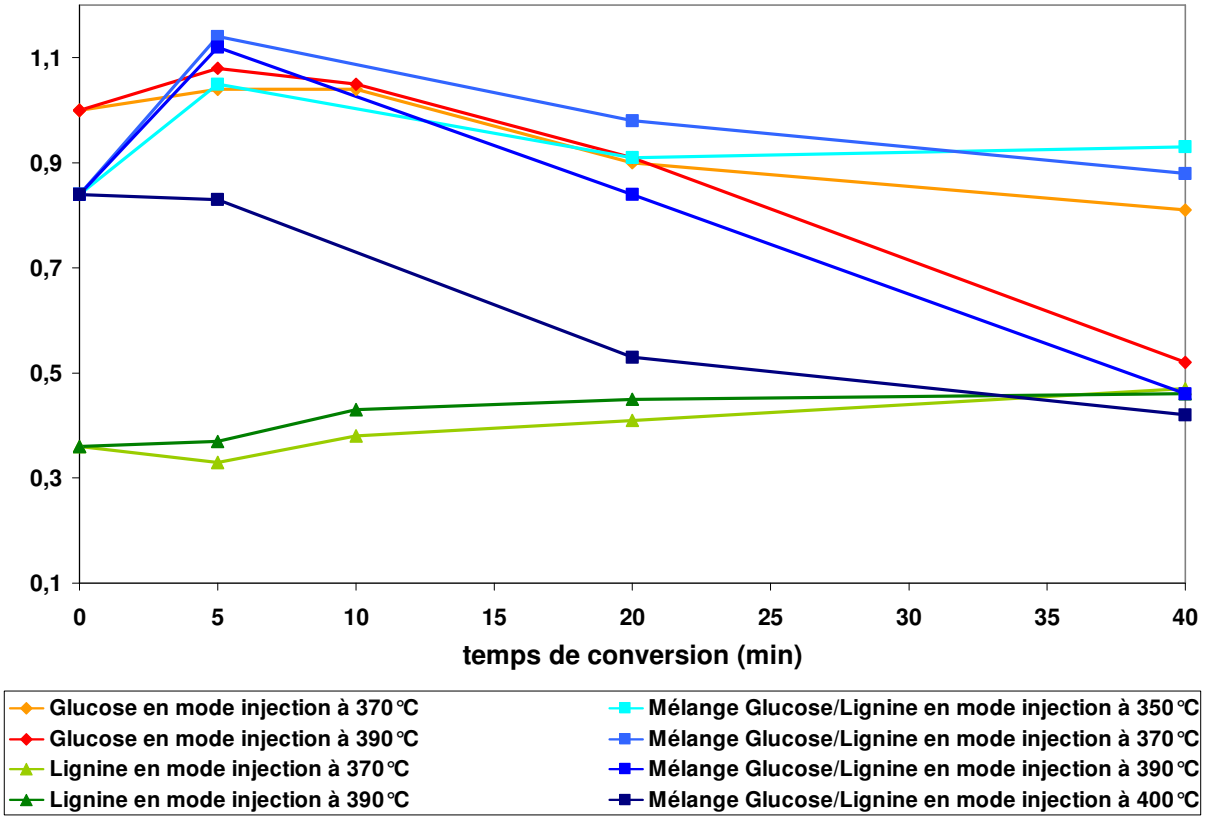
c) Ratio molaire H/C moyen des analytes GC dans la phase aqueuse



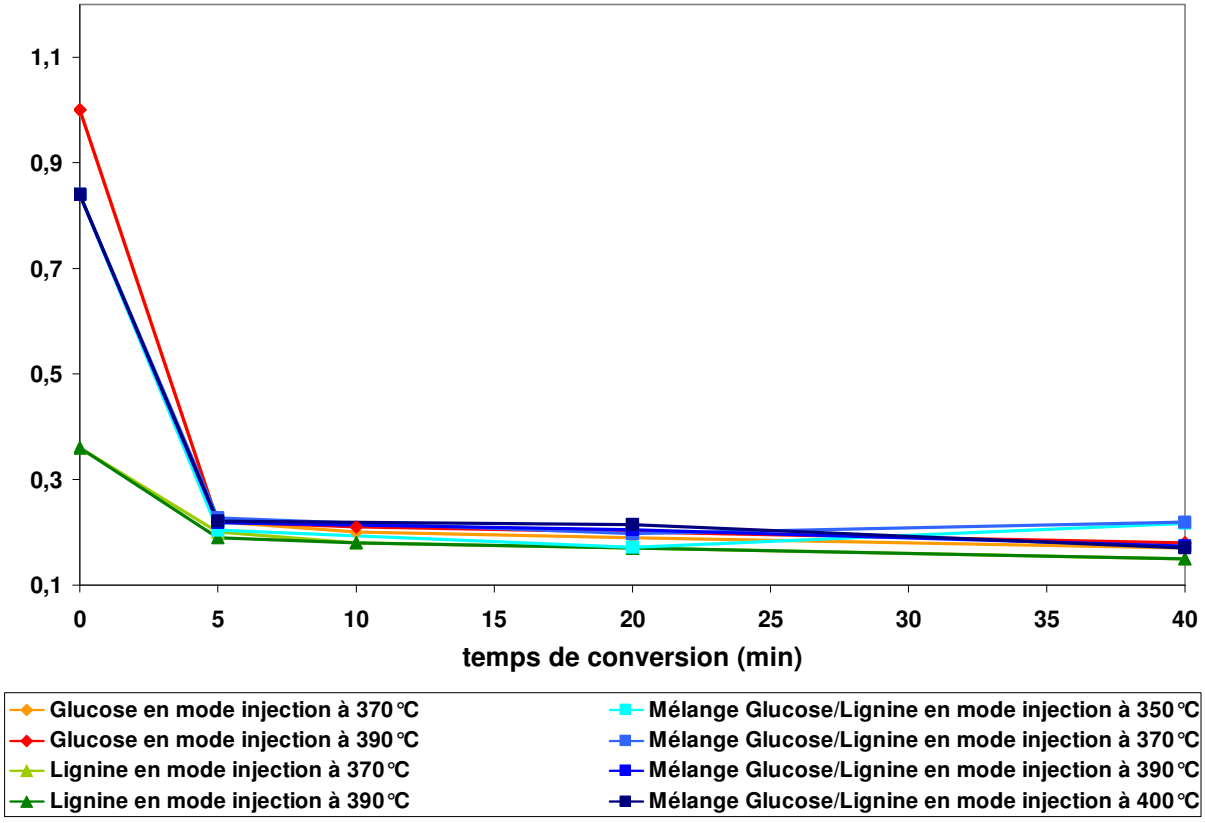
d) Ratio molaire H/C des produits hydroinsolubles



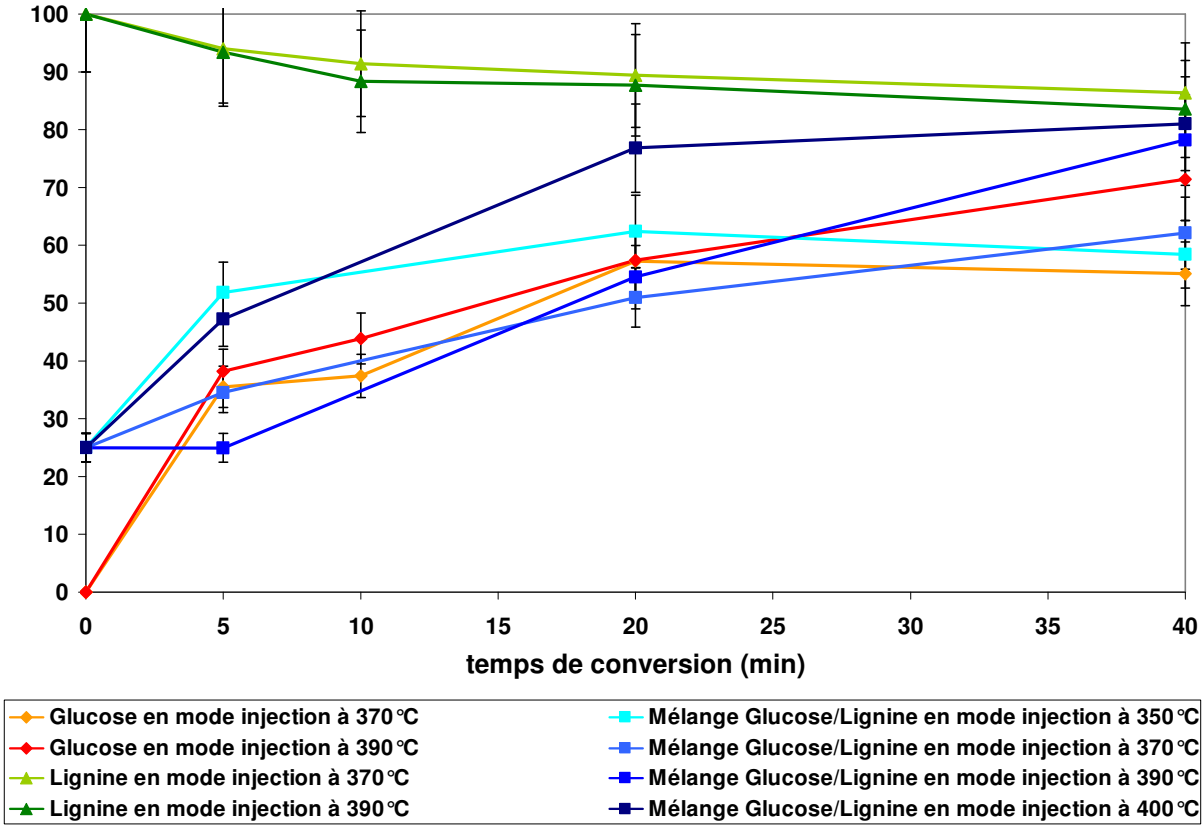
e) Ratio molaire O/C moyen des analytes GC dans la phase aqueuse



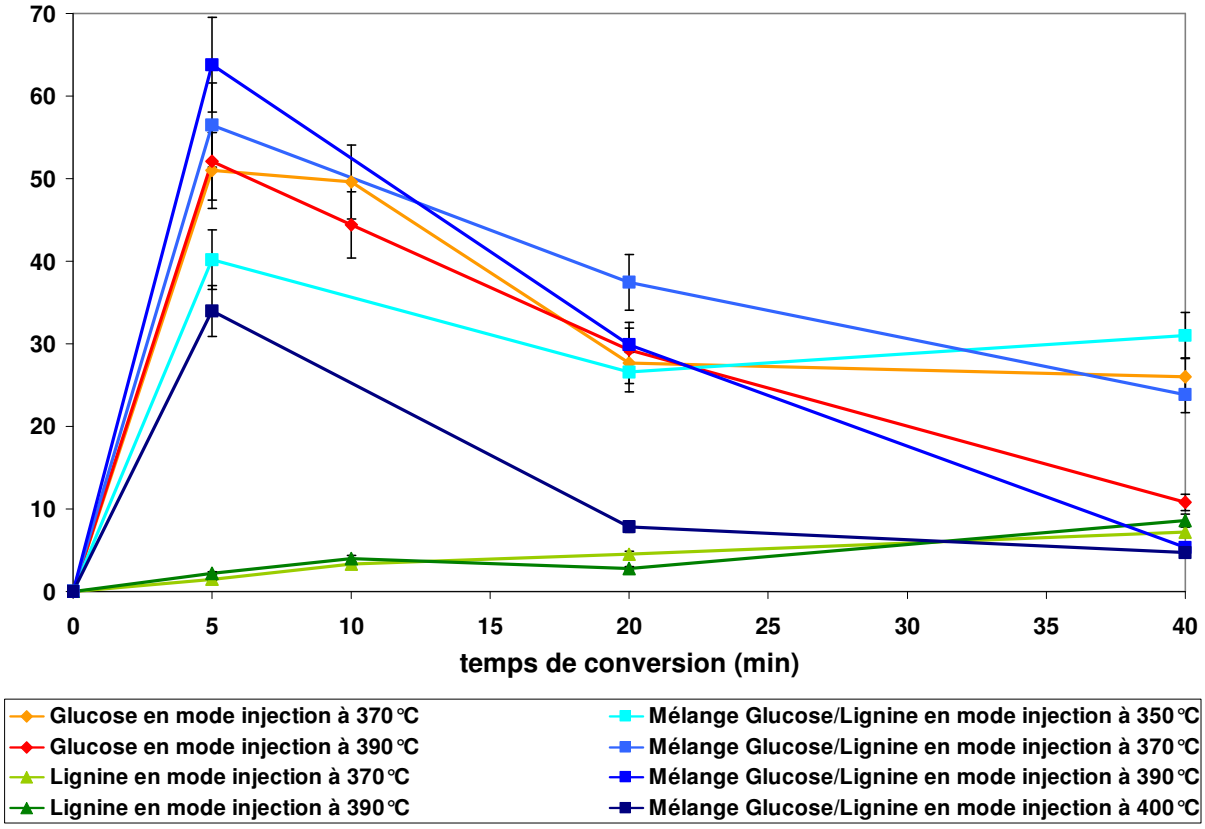
f) Ratio molaire O/C des produits hydroinsolubles



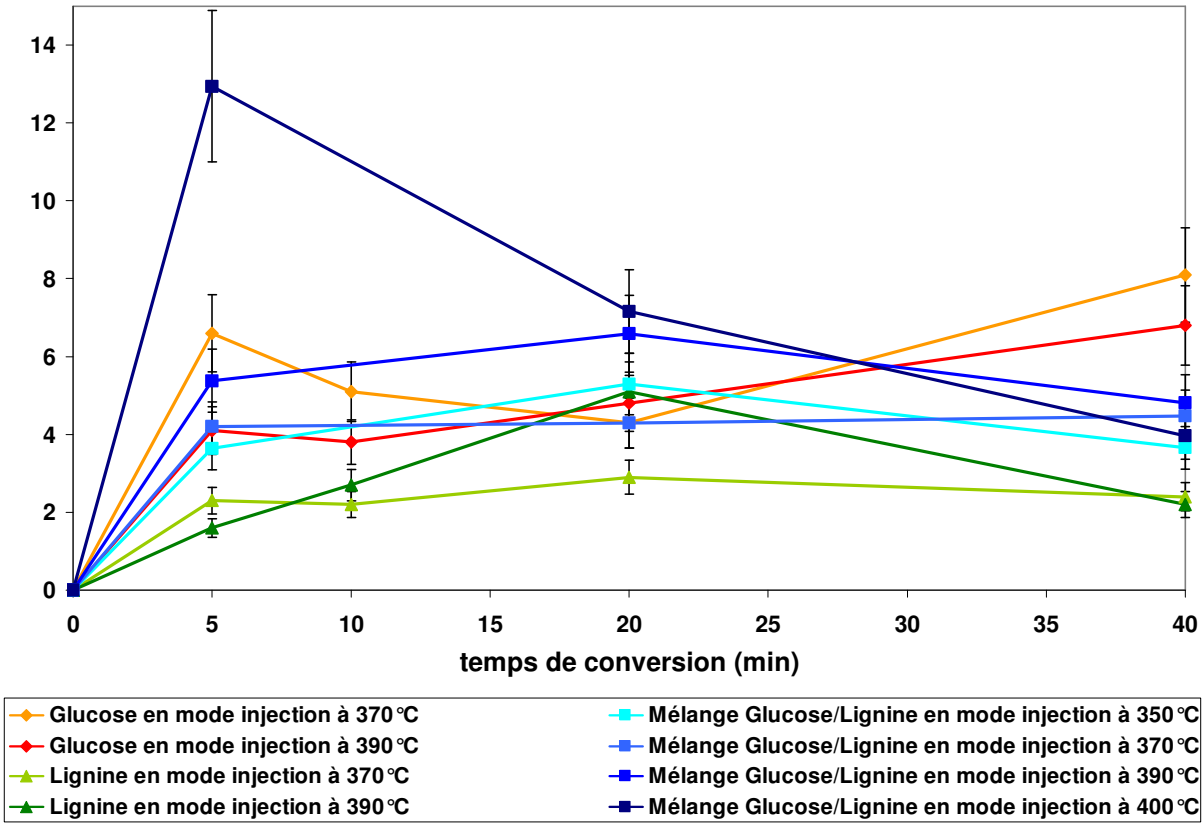
g) Taux de produits aromatiques : *Ar* (% m/m)



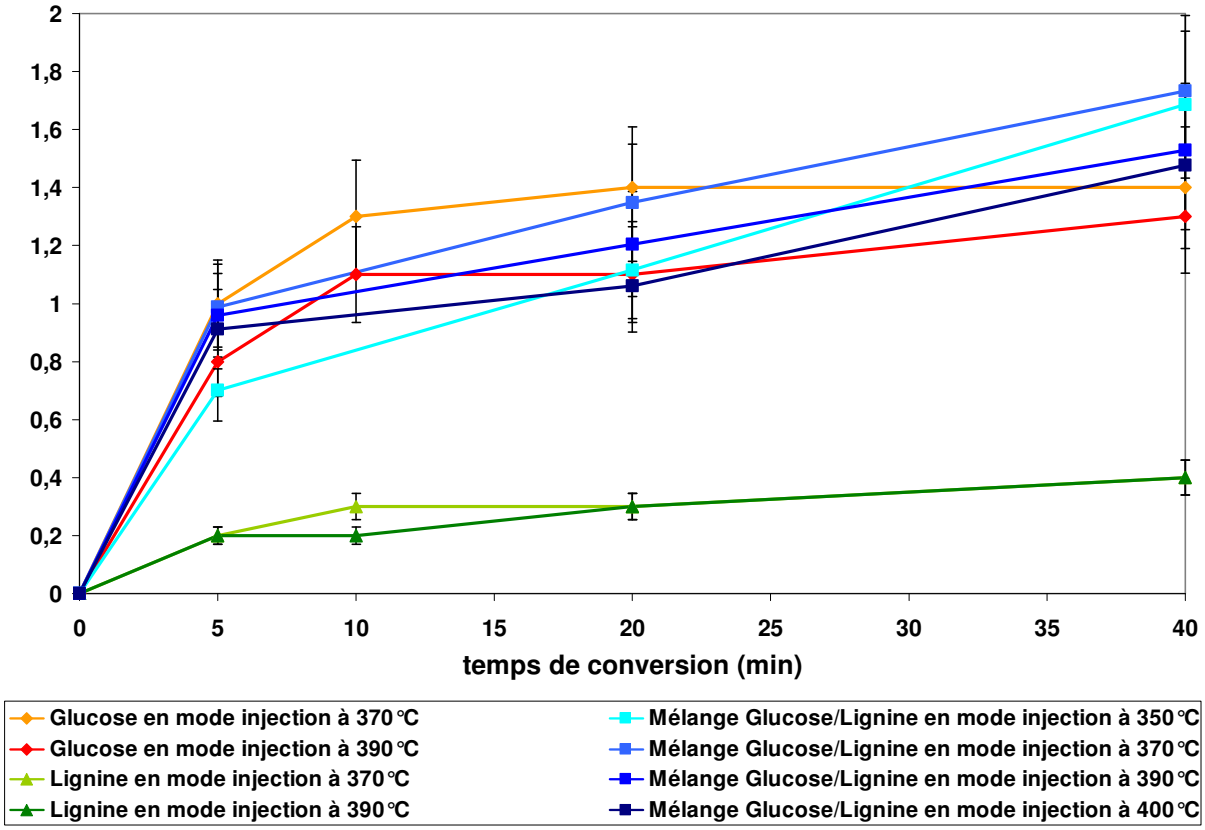
h) Rendement en acides carboxyliques dans la phase aqueuse (% m/m)



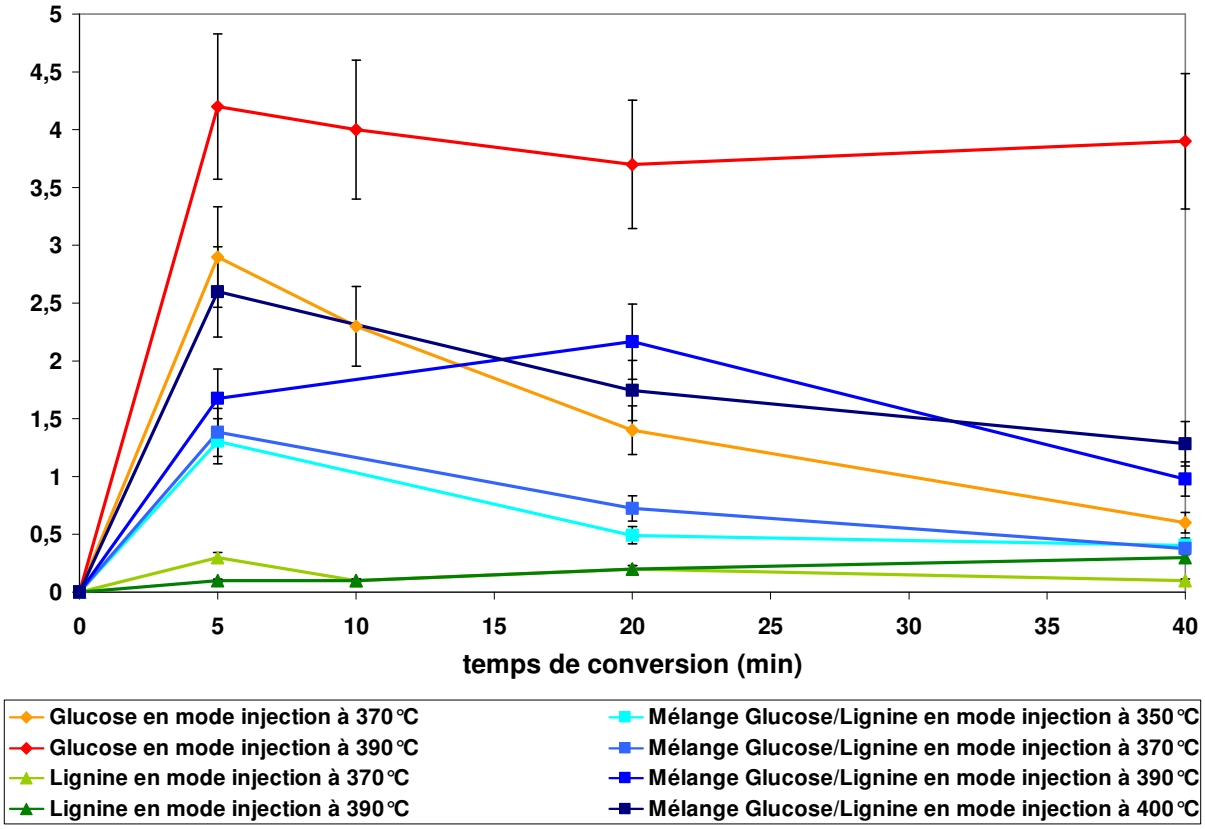
i) Rendement en hydroxycarbonyles dans la phase aqueuse (% m/m)



j) Rendement en carbonyles cycliques dans la phase aqueuse (% m/m)



k) Rendement en furanes dans la phase aqueuse (% m/m)



l) Rendement en composés benzèniques dans la phase aqueuse (% m/m)

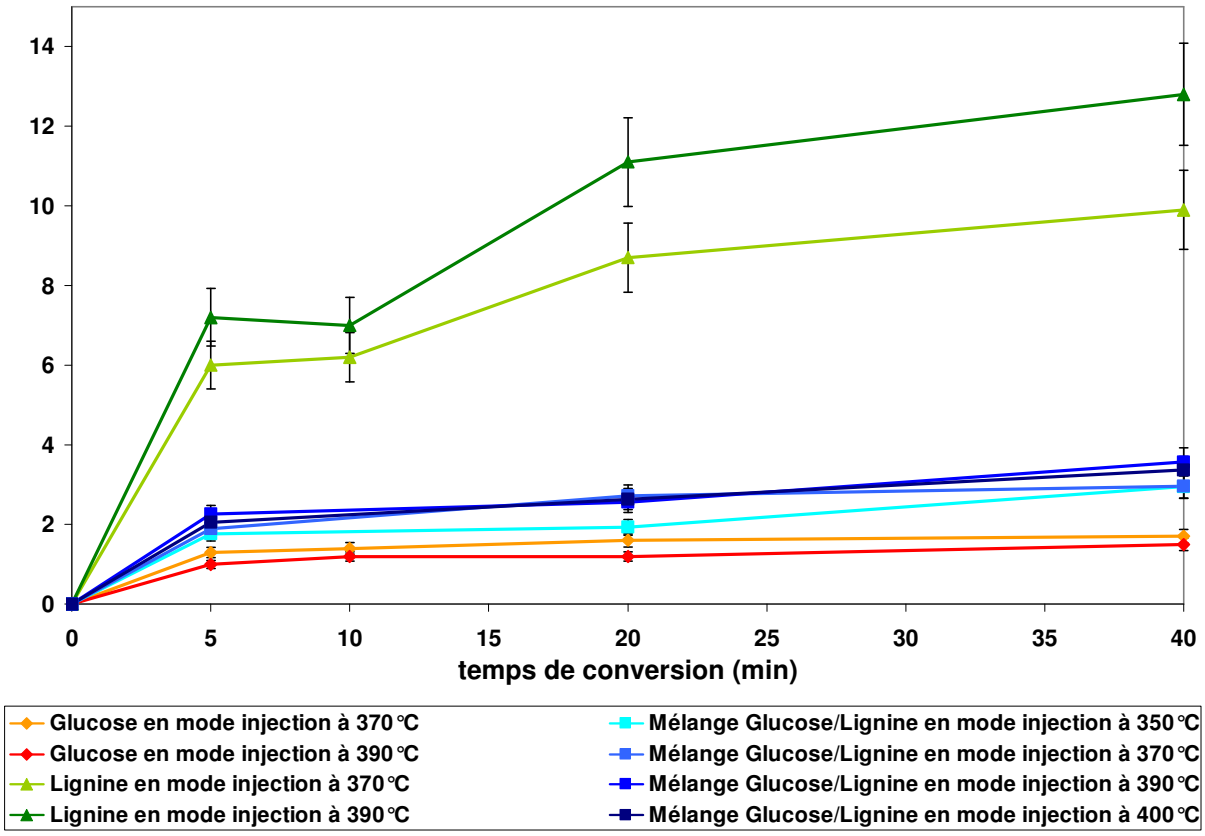


Figure F-102 : Évolutions des rendements de conversion au cours du temps de réaction en fonction de la nature de la charge et de la température

IV.2 Comparaison des réactivités des composés glucidiques et ligneux seuls et en mélange

Le glucose et la lignine convertis séparément ont des comportements différents : le glucose est majoritairement à l'origine de produits solubles dans l'eau alors que la lignine produit principalement des composés hydroinsolubles. De plus, les rendements en produits hydroinsolubles provenant du glucose augmentent entre 5 et 40 minutes de réaction d'environ 20 à 50 %m/m alors que ceux de la lignine diminuent d'environ 70 à 60 %m/m.

Les caractéristiques chimiques des produits aqueux sont aussi différentes en fonction de la charge : les ratios H/C et O/C diminuent dans le cas du glucose alors qu'ils augmentent dans le cas de la lignine. Ces évolutions peuvent être mises en relation avec l'évolution des rendements en acides carboxyliques qui diminuent au cours des conversions du glucose alors que l'évolution inverse est observée pour les conversions de la lignine. Par ailleurs, le taux d'aromaticité des produits de conversion du glucose augmente significativement alors qu'il diminue dans le cas de la conversion de la lignine.

Ces remarques s'expliquent par les voies réactionnelles principales de formation des produits hydroinsolubles qui diffèrent pour les glucides et la lignine. Comme il a été montré dans le chapitre E, les glucides produiraient les composés hydroinsolubles principalement par condensation alors que ces derniers seraient formés par dépolymérisation partielle de la lignine.

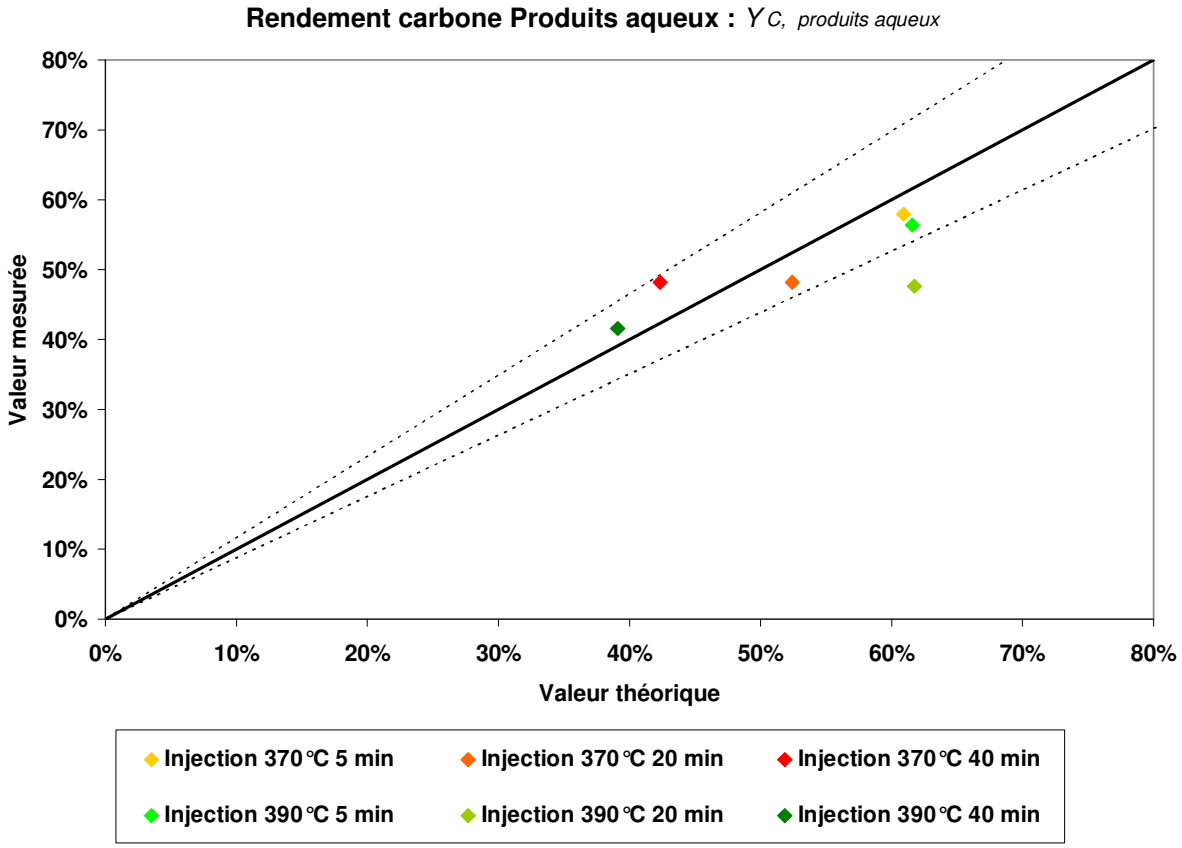
Lorsque le glucose et la lignine sont convertis en mélange, les rendements obtenus sont généralement intermédiaires à ceux observés pour les composés seuls. De manière à étudier les effets de mélange provenant de la conversion du mélange modèle de glucose et de lignine, les rendements obtenus pour les conversions des mélanges modèles ont été comparées avec ceux provenant des composés convertis séparément dans les mêmes conditions opératoires (Figure F-103 et Figure F-104). La comparaison est réalisée à l'aide de diagrammes de parité où en ordonnées sont représentés les rendements mesurés pour la conversion du mélange modèle et en abscisses les valeurs qui seraient théoriquement obtenues si le glucose et la lignine se convertissaient sans interaction. Le mélange se composant de 78 et 22 %m/m de glucose et de lignine respectivement, la valeur $Y_{théorique}$ du rendement théorique est donc définie par l'Équation F-9. Sont également indiqués sur ces diagrammes de parité les intervalles de confiance déterminés dans l'Annexe n°IV.

Équation F-9 : $Y_{théorique} = 0{,}78 \cdot Y_{conversion\ glucose} + 0{,}22 \cdot Y_{conversion\ lignine}$

Avec,

$Y_{conversion\ glucose}$ le rendement obtenu pour la conversion du glucose

$Y_{conversion\ lignine}$ le rendement obtenu pour la conversion de la lignine



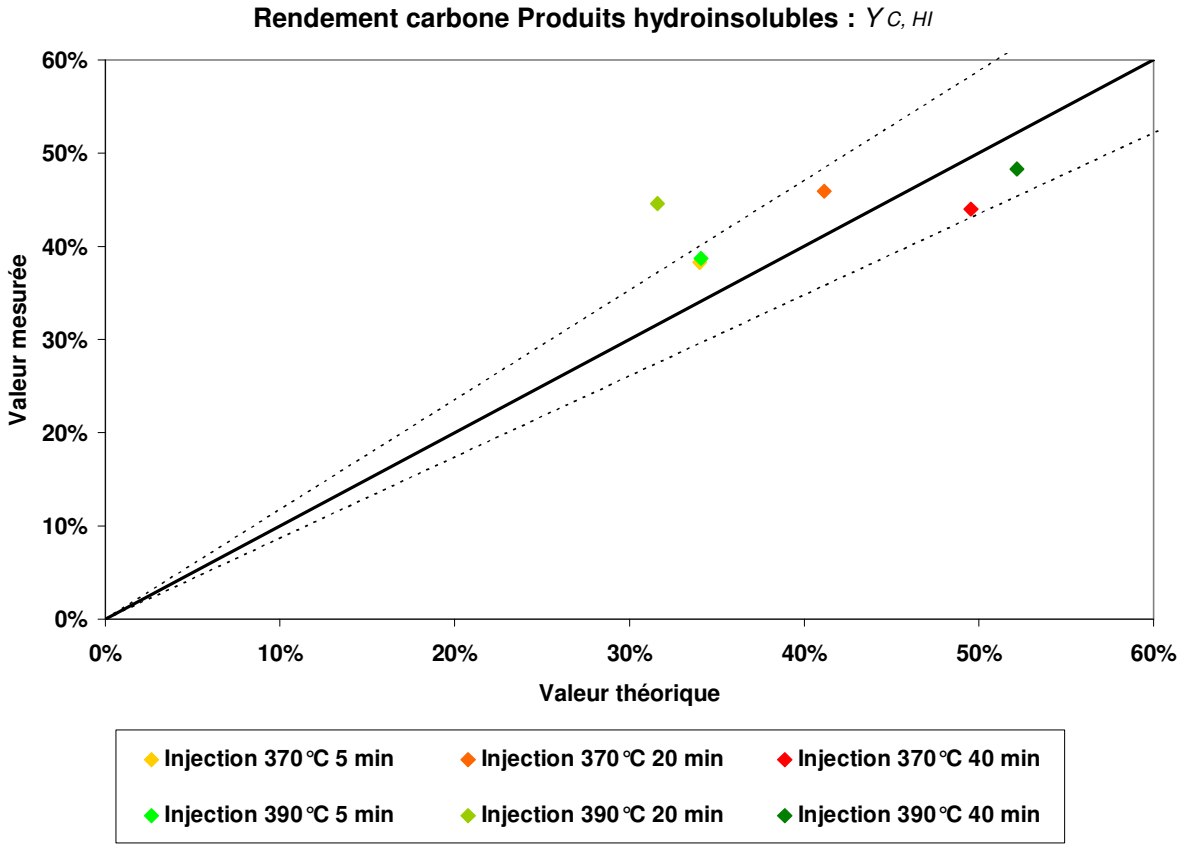


Figure F-103 : Diagrammes de parité des rendements carbone des mélanges modèles par rapport aux conversions théoriques sans interactions (— droite y = x ; ···· Intervalle de confiance de la mesure)

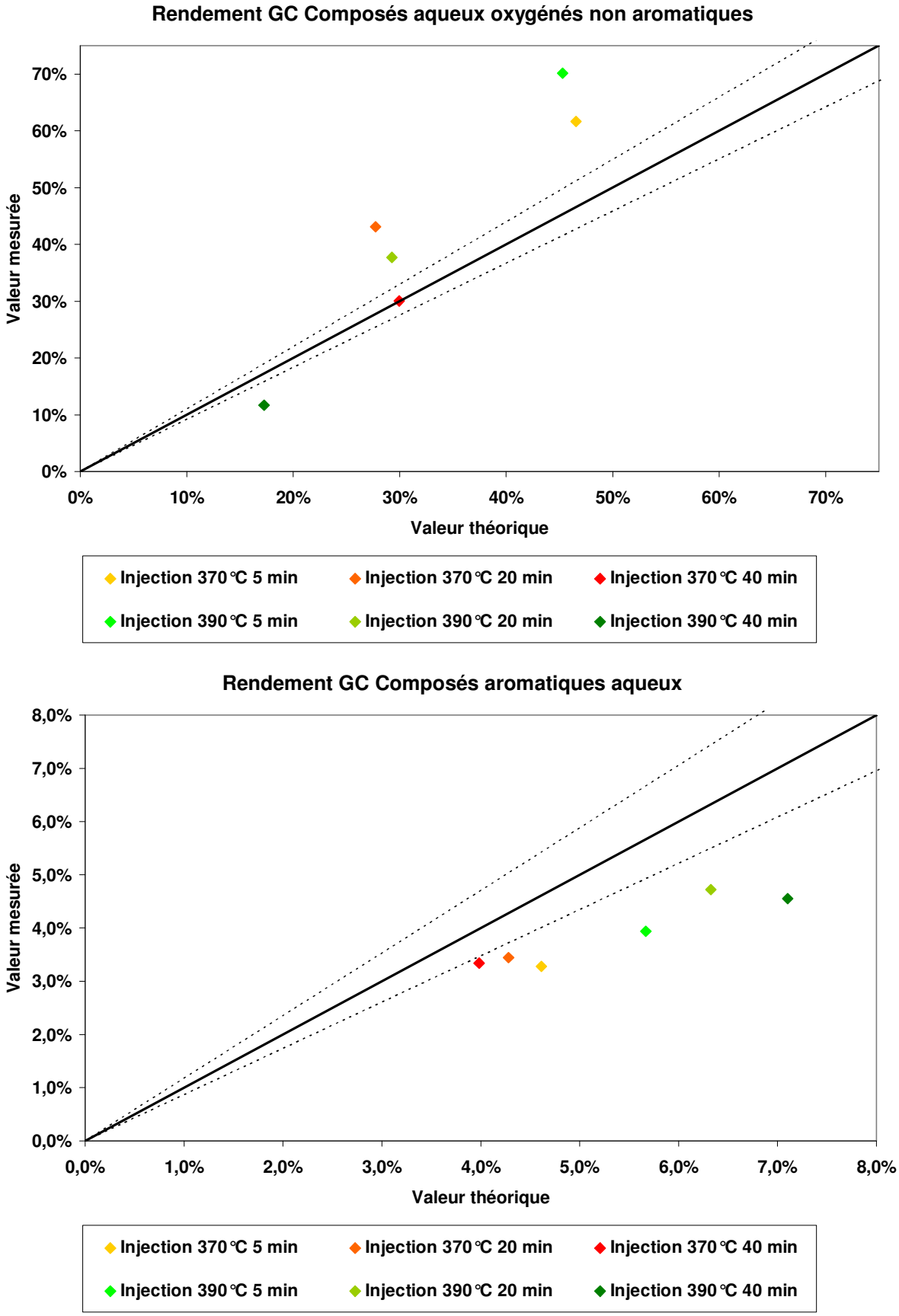


Figure F-104 : Diagrammes de parité des rendements en produits aqueux des mélanges modèles par rapport aux conversions théoriques sans interactions (— droite y = x ; ···· Intervalle de confiance de la mesure)

La Figure F-103 montre que les rendements carbone en produits aqueux et hydroinsolubles sont relativement proches de ceux attendus dans le cas théorique. Ainsi, la répartition des produits entre la phase aqueuse et la phase hydroinsoluble n'est pas significativement influencée par des effets de mélange entre le glucose et la lignine. Cependant, la Figure F-104 montre que les rendements en familles chimiques pour les produits aqueux sont influencés de façon significative par les effets de mélange. En effet, la conversion des lignocelluloses en mélange favorise la formation des composés non aromatiques de la famille des acides carboxyliques, des hydroxycarbonyles linéaires à 2-6C et des carbonyles cycliques à 4-9C, au détriment des produits aromatiques de la famille des furanes et des dérivés benzéniques. Ainsi, bien que l'étude du mélange modèle ne prenne pas en compte les liaisons covalentes existant entre les composants lignocellulosiques de la biomasse, les résultats montrent que des effets de mélange influencent les rendements en espèces solubles dans l'eau.

IV.3 Influence des températures sub- et supercritiques

La Figure F-102 a) et b) montre que le domaine de température de réaction n'influence pas fortement la répartition du carbone dans les phases aqueuses et hydroinsolubles. Cependant, la comparaison des ratios molaires (Figure F-102 c) et e)) et des rendements en familles chimiques (Figure F-102 h) à l)) des produits aqueux en fonction du domaine de températures sub- et supercritiques révèle des différences qui ont tendance à s'accentuer avec le temps de réaction. Par exemple, après 40 minutes de réaction du glucose et du mélange modèle, les ratios H/C des produits aqueux sont d'environ 1,8 en subcritique alors qu'ils sont d'environs 1,2 et 1,6 respectivement pour le glucose et le mélange en supercritique (Figure F-102 c)) ; les ratios O/C des produits aqueux sont d'environs 0,9 en subcritique alors qu'il sont d'environ 0,5 en supercritique (Figure F-102 e)). Ces différences peuvent être mises en relation avec les tendances observées sur les rendements en acides carboxyliques (Figure F-102 h)) et en composés aromatiques furaniques (Figure F-102 k)) et benzéniques (Figure F-102 l)) qui sont obtenus en conditions supercritiques par rapport à ceux obtenus en conditions subcritiques. En effet, pour un temps de réaction de 40 minutes, les acides carboxyliques, qui ont des ratios O/C relativement plus important que les composés aromatiques, sont favorisés par les températures subcritiques alors que les composés aromatiques le sont par les températures supercritiques.

Cependant, l'effet du domaine de réaction sub- et supercritique n'est pas généralisable pour l'ensemble des temps de séjour étudiés. En effet, pour la conversion du mélange modèle à 390°C par exemple, le rendement en acides carboxyliques est d'environ 65 %m/m après 5 minutes de réaction, ce qui est bien supérieur aux valeurs obtenues pour les températures subcritiques (Figure F-102 h)). Cependant, après 40 minutes de réaction, le rendement en acides carboxyliques a chuté à environ 10 %m/m, ce qui est beaucoup plus faible que les valeurs obtenues pour les températures subcritiques. D'autres évolutions fortement dépendantes à la fois du temps de réaction et du domaine de température peuvent s'observer comme par exemple pour le taux d'aromaticité des produits (Figure F-102 f)). Ces résultats sont en partie contradictoires avec le schéma réactionnel des glucides proposé par Kruse et Gawlik en 2003 établi pour des temps de réaction de 15 minutes qui suggèrent que les températures subcritiques favoriseraient la voie d'aromatisation alors que les températures supercritiques favoriseraient la voie de fragmentation (Partie IV.1.c. du chapitre A) (Kruse and Gawlik, 2003). Les rendements présentés dans ce chapitre montrent que le schéma de Kruse et Gawlik est valable uniquement pour les temps de réaction courts de 5-10 minutes

mais pas pour les temps de séjours plus longs de 20-40 minutes où l'effet inverse est observé. Par conséquent, ces remarques mettent en évidence un phénomène important se passant vers 5-10 minutes de réaction dans le domaine de température étudié pour les conversions des glucides. Ce phénomène serait une inversion de prédominance entre les réactions de fragmentation et de condensation : les fragmentations seraient prépondérantes dans les 10 premières minutes de réaction alors que les condensations le seraient par la suite. Cette interprétation est cohérente avec les profils de réaction observés par Knežević et al. en 2009 lors de la conversion du glucose entre 10 secondes et 10 jours à 350°C (Partie IV.1.c. du Chapitre A).

Les conditions de réaction de températures et de temps de séjour influencent donc significativement les sélectivités en produits de conversion. La forte influence des conditions opératoires sur les sélectivités de conversion rend les résultats obtenus dans cette étude difficilement comparables à ceux de la littérature car les auteurs utilisent des conditions de réaction très différentes.

IV.4 Schéma réactionnel des lignocelluloses en conversion hydrothermale

Suite aux résultats obtenus dans ces travaux de thèse, un schéma réactionnel de conversion hydrothermale des lignocelluloses est proposé dans la Figure F-105 par combinaison du schéma réactionnel établi pour les glucides (Figure E-41 du Chapitre E) avec celui établi pour la lignine (Figure E-18 du Chapitre E). En effet, les résultats analytiques obtenus pour la conversion du bois (Chapitre D) et du mélange modèle montrent la présence de produits de conversion aux caractéristiques physicochimiques semblables à ceux obtenus pour les conversions des glucides ou de la lignine seules. C'est notamment le cas pour les produits gazeux, les analytes GC et pour les masses moléculaires mesurées par le FT-ICR/MS. Ainsi, les voies réactionnelles observées lors de la conversion des lignocelluloses seules seraient conservées lorsqu'elles sont converties ensemble et aucune autre voie réactionnelle supplémentaire que l'on puisse identifier ici ne prendrait part significativement à la conversion. Seul un effet de mélange sur les rendements en familles de produits aqueux a été mis en évidence.

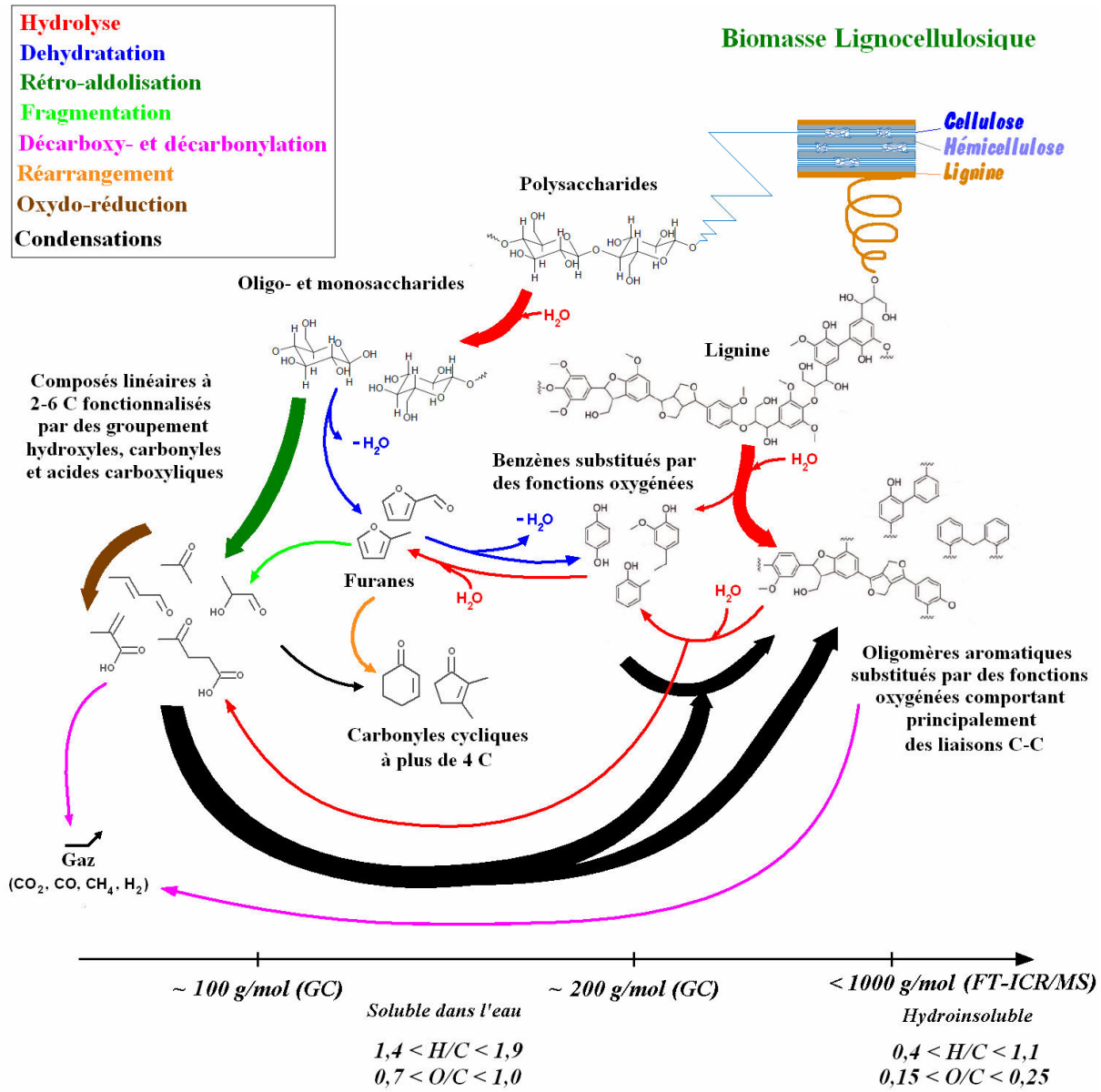


Figure F-105 : Schéma réactionnel de conversion hydrothermale des macromolécules lignocellulosiques (→, ▬▶ : prédominance des voies réactionnelles)

IV.5 Conclusion

La conversion hydrothermale des macromolécules de lignocelluloses produit des composés dont certains possèdent des caractéristiques physicochimiques intéressantes (relativement faibles teneurs en oxygène, structures aromatiques) pour être valorisés pour des applications carburants ou chimie. Cependant, les rendements de conversion vont fortement dépendre du matériau initial et des conditions opératoires utilisées de température et de temps de séjour.

Par exemple, si le taux de solubilisation des produits dans l'eau cherche à être favorisé, il est plus intéressant de convertir les composés lignocellulosiques séparément pour avoir un temps de réaction court dans le cas des glucides alors que pour la lignine il pourra être long.

Par ailleurs, si la formation de composés aromatiques cherche à être favorisée, il sera plus intéressant de convertir les lignocelluloses avec des vitesses de chauffe lentes, des temps de séjour longs et des températures supercritiques, alors que la formation d'acides carboxyliques sera favorisée pour des vitesses de chauffe importantes, des temps de réaction court et des températures subcritiques.

Les résultats obtenus ne permettent pas de relier les sélectivités en produits de conversion aux propriétés du milieu hydrothermal du fait que les rendements de conversion semblent très dépendants à la fois de la température de réaction et du temps de réaction. De manière à prédire l'influence de ces deux paramètres, un modèle cinétique de conversion hydrothermale des lignocelluloses a été élaboré.

V Modèle cinétique de la conversion hydrothermale des lignocelluloses

Les essais en mode injection discutés au début de ce chapitre ont permis l'élaboration d'un premier modèle cinétique commun pour les glucides et la lignine convertis seuls et en mélange. Il est donc inédit par rapport à ceux de la littérature qui sont communément élaborés à partir de la conversion du glucose.

V.1 Modélisation

V.1.a Modèle de réacteur

L'autoclave décrit dans la Figure C-1 du chapitre C peut être considéré comme :

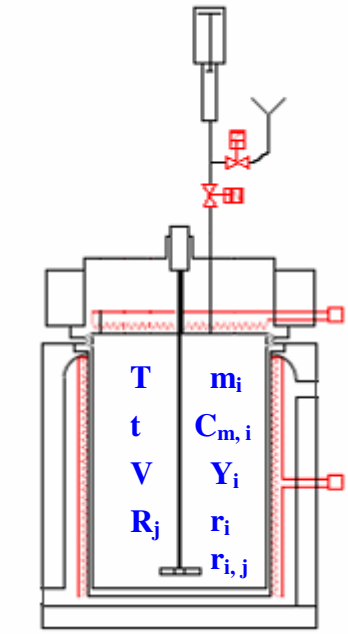
- Fermé depuis l'instant initial de réaction qui débute une fois la charge lignocellulosique injectée dans le milieu hydrothermal jusqu'au moment final de la réaction qui est assimilé au début du refroidissement rapide par le vortex d'air.

- De volume réactionnel constant du fait qu'il soit constitué essentiellement par l'eau du milieu réactionnel (98%m/m).

- De composition homogène car par sa faible viscosité et son pouvoir solvant des composés organiques, l'eau proche du point critique permet des transferts de matière et de chaleur très rapide et favorise donc des réactions entre composés organiques dans un milieu monophasique sans interface (Partie II.1.b. du chapitre A). Ainsi, les réactions chimiques peuvent être considérées comme non limitées par des phénomènes physiques de transports. Les concentrations peuvent donc être considérées comme uniformes dans l'ensemble de l'autoclave.

- Isotherme car la période de stabilisation après l'injection est courte et du fait des propriétés physico-chimiques du milieu hydrothermal.

Le réacteur est donc considéré comme idéal d'un point de vue des écoulements de fluides et discontinu, soit un réacteur batch. La Figure F-106 présente les notations utilisées pour la modélisation.



T : Température (K)

t : Temps de réaction (min)

V : Volume (L)

R_j : Réaction chimique j

m_i : Masse des espèces i (g)

$C_{m,i}$: Concentration massique des espèces i ($g.L^{-1}$)

Y_i : Rendement massique en espèces i ($g.g^{-1}$)

r_i : Vitesse massique de réaction des espèces i ($g.L^{-1}.min^{-1}$)

$r_{i,j}$: Vitesse massique des espèces i au cours de la réaction j ($g.L^{-1}.min^{-1}$)

Figure F-106 : Nomenclature correspondant au modèle

Le bilan massique dans le réacteur idéal fermé (batch) de l'espèce i intervenant dans les réactions j est réalisé dans l'Équation F-10 et l'Équation F-11 :

Équation F-10 : $$\frac{dm_i}{dt} = \frac{d(V \cdot C_{m,i})}{dt} = r_i \cdot V$$

Comme V est constant alors

Équation F-11 : $$\frac{dC_{m,i}}{dt} = r_i = \sum_j r_{i,j}$$

avec,

r < 0 pour une réaction de consommation

r > 0 pour une réaction de production

V.1.b *Schéma réactionnel*

Les produits de conversion hydrothermale des macromolécules de lignocelluloses formant un mélange de composés très polydisperses, un regroupement des produits en familles de réactivité a été réalisé. La Figure F-107 présente le schéma réactionnel pris en

considération dans la modélisation cinétique des réactions qui ont lieu au cours de la conversion hydrothermale des macromolécules lignocelluloses.

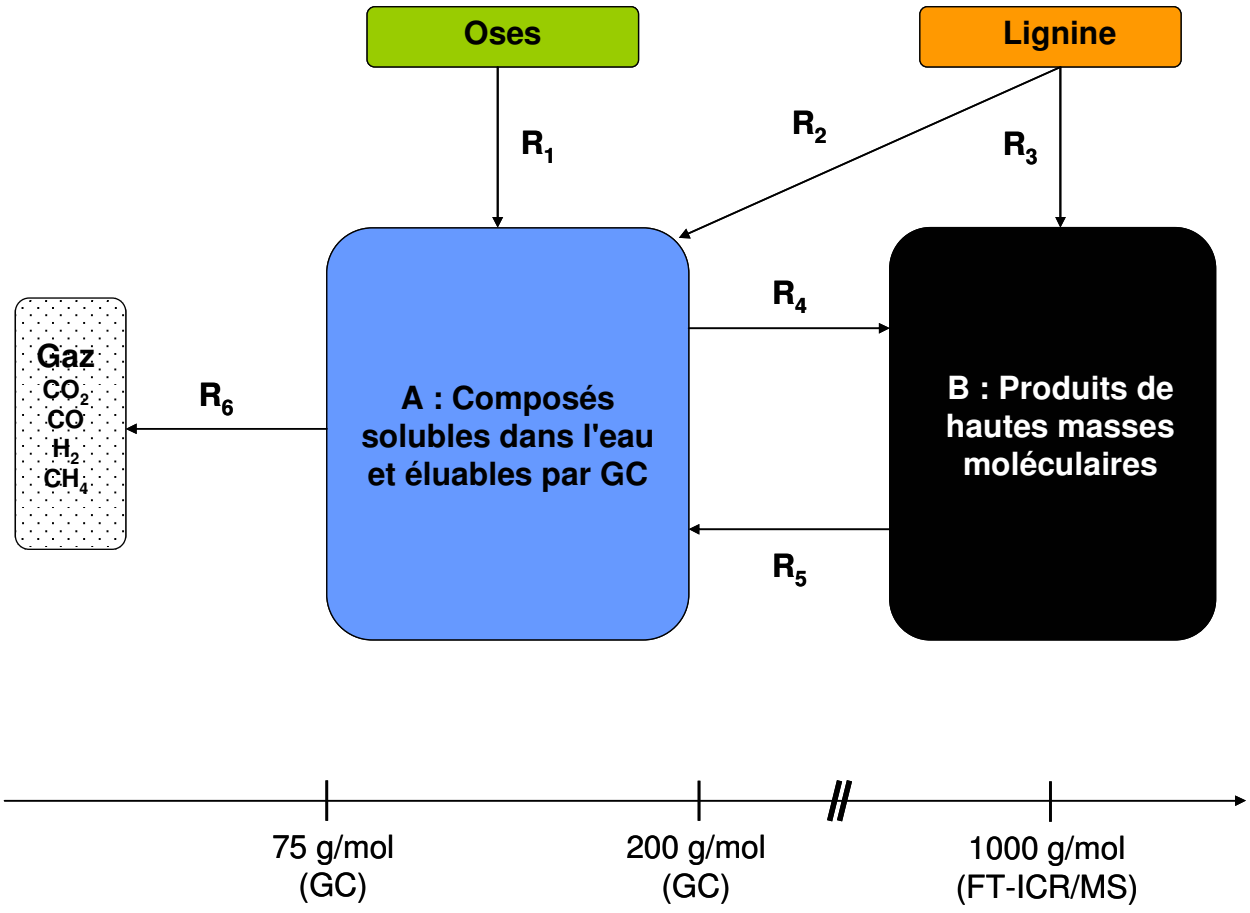


Figure F-107 : Schéma réactionnel du modèle cinétique de la conversion hydrothermale des lignocelluloses

Le schéma réactionnel prend en compte 5 familles de composés : les deux charges initiales qui sont les oses et la lignine ainsi que trois groupes de produits qui sont les produits gazeux, les composés aqueux quantifiés par GC (A) et les produits de hautes masses moléculaires (B).

Les voies réactionnelles sont numérotées de 1 à 6 et correspondent aux réactions suivantes :

R1 : Oses → A	R2 : Lignine → A	R3 : Lignine → B
R4 : A → B	R5 : B → A	R6 : A → gaz

Par analogie avec le schéma réactionnel décrit dans la Figure F-105, R1 correspond à la voie de rétro-aldolisation et de déshydratation des oses qui est à l'origine respectivement des hydroxycarbonyles et des furanes qui évoluent par la suite en acides carboxyliques, en carbonyles cycliques et en dérivés benzèniques.

Pour modéliser la dépolymérisation partielle de la lignine, le schéma réactionnel fait apparaître des réactions R2, R3 et R5 du fait que le taux de conversion de la lignine ne peut

pas être déterminé. R2 et R3 correspondent à l'hydrolyse primaire des liaisons éthers de la lignine qui est à l'origine principalement de méthoxyphénols et de résidus. La réaction R5 correspond à l'évolution dans le temps des résidus oligomériques qui continuent à se dépolymériser par rupture préférentielle des liaisons éthers résiduelles pour former des composés monomériques phénoliques.

Enfin, la réaction R4 correspond à un ensemble de réactions de condensation par aldolisation, cycloaddition et alkyaltion des cycles aromatiques qui forment les produits de hautes masses moléculaires à partir des produits aqueux notamment misent en évidence au cours des conversions de glucides. Cette réaction ne correspond pas à la réaction inverse de R5 car elle se fait sur des espèces et avec des mécanismes qui sont différents.

La réaction R6 correspond à la formation des produits gazeux et est limitée aux réactions provenant des composés aqueux.

Le schéma du modèle a été élaboré en réalisant des groupes de composés de réactivités équivalentes. Les coefficients stœchiométriques des réactions n'ont pas pu être déduits des compositions élémentaires des différents groupes intervenant dans le schéma du fait qu'ils ne correspondent pas à des entités bien définit et que leurs compositions élémentaires évoluent au cours de la conversion. Dans ces conditions, une méthode permettant de les estimer consiste à utiliser les rendements finaux de conversion qui correspondent à des temps de réaction très important pour lesquels leurs compositions élémentaires sont stables dans le temps. Cependant, le manque de données expérimentales notamment pour des temps de réaction très importants ne permet pas d'estimer les coefficients stœchiométriques. Ainsi, l'hypothèse H5 a dû être posée : les coefficients stoechiométriques sont considérés comme égales à 1 pour l'ensemble des réactions du schéma réactionnel (Figure F-107).

V.1.c Modèle cinétique

L'eau proche de son point critique a des propriétés physicochimiques qui permettent des phénomènes de transfert de matière et de chaleur très rapides (Partie II.1.b. du chapitre A). Les réactions peuvent donc être considérées comme se faisant en régime chimique (H6), c'est-à-dire sans phénomènes physiques de transports limitant. Il s'agit d'une hypothèse qui est communément faite dans ce milieu mais qui doit être vérifiée. Des essais de conversions du glucose en modes batch et injection ont été réalisés avec différentes vitesses d'agitation de manière à essayer de vérifier cette hypothèse (Annexe n°1). Cependant, l'étude s'est portée uniquement sur les rendements en produits hydroinsolubles. Il semblerait que pour les produits hydroinsolubles de la conversion du glucose en mode injection, l'hypothèse serait justifiée. Toutefois, de manière à confirmer les résultats préliminaires, cette étude devrait être étendue à l'ensemble des charges avec un suivi plus détaillé des espèces produites et avec des incertitudes de mesure réduites.

Les variations des propriétés physicochimiques du milieu aqueux avec la température et la pression va influencer les cinétiques de conversion (Partie IV.4. du Chapitre A). Certains auteurs de la littérature ont tenté de prendre en compte les effets de la pression sur la constante diélectrique du milieu *via* la théorie du volume d'activation. Cependant, dans cette étude, la pression de travail est constante entre les différents essais. Ainsi, seul l'effet de la température sur les cinétiques sera pris en compte.

Rappelons que le milieu hydrothermal joue le rôle de solvant mais aussi de réactifs en prenant part entre autres aux réactions d'hydrolyses ou d'oxydation sous différentes formes

ioniques et radicalaires (Partie II.1.c. du chapitre A). Ainsi, de nombreuses espèces différentes se trouvant ou non en excès dans le milieu sont des réactifs et doivent donc intervenir dans les lois cinétiques. Cependant, du fait de la complexité des voies réactionnelles, uniquement les familles de réactivité du schéma modélisé sont prise en compte dans des lois de vitesses apparentes globales d'expression simple. Ainsi, l'hypothèse H7 a été postulée : les lois de vitesse sont fonction uniquement de la température et des concentrations massiques en réactifs (Équation F-12 et Équation F-13).

Équation F-12 : $$r_{i,j} = k_j \cdot \prod_i C_{m,i}^{\,n_{i,j}}$$

Équation F-13 : $$k_j = k_{0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{RT}\right)$$

Avec,

$r_{i,j}$: vitesse massique de l'espèce i au cours de la réaction j ($g.L^{-1}.min^{-1}$)

k_j : constante cinétique massique de la réaction j ($g.L^{-1}.min^{-1}$)

$C_{m,i}$: concentration massique des espèces i ($g.L^{-1}$)

$n_{i,j}$: ordre de l'espèce i intervenant comme réactifs dans la réaction j

$k_{0,j}$: facteur préexponentiel de la constante cinétique de la réaction j (unité dépendante de l'ordre globale de la réaction j)

$E_{a,j}$: énergie d'activation de la réaction j ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits (8,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : température (K)

Afin de limiter le nombre de paramètres à déterminer, les ordres partiels des réactions les espèces i intervenant comme réactifs dans la réaction j sont supposés être des pseudo-ordres égaux à 1 (hypothèse H8). C'est une hypothèse qui est communément utilisée par les auteurs proposant des modèles cinétiques dans la littérature (Kabyemela et *al*., 1999; Knezevic et *al*., 2009; Matsumura et *al*., 2006).

Il a été montré par de nombreux auteurs ayant travaillé sur la modélisation cinétique de conversion hydrothermale de composés glucidiques et phénoliques que les paramètres cinétiques pour une loi d'Arrhenius sont différents pour les domaines sub- et supercritique (Gonzalez et *al*., 2004; Matsumura et *al*., 2006; Sasaki et *al*., 2002; Wahyudiono et *al*., 2009). Cette différence est imputée aux variations des propriétés physicochimiques du milieu d'un domaine à l'autre. Elle est aussi observée pour des variations de pressions. Cependant, le faible nombre de points expérimentaux disponibles pour cette étude ne permet pas de déterminer des paramètres cinétiques différents en fonction du domaine opératoire. Contraintes par la disponibilité des données expérimentales, les constantes cinétiques ont été déterminées pour un domaine commun de températures sub- et supercritiques compris entre 350 et 400°C ainsi que pour une pression constante de 25 MPa. Les paramètres déterminés ne seront donc valables uniquement que pour les conditions étudiées.

Comme le volume du milieu réactionnel peut être considéré comme constant, alors la combinaison de l'Équation F-11 avec l'Équation F-12 pour l'ensemble des familles du schéma de la Figure F-107 permet d'aboutir au système d'équations différentielles suivant :

Équation F-14 : $$\frac{dY_{Oses}}{dt} = -k_1 \cdot Y_{Oses}$$

Équation F-15 : $$\frac{dY_{Lignine}}{dt} = -k_2 \cdot Y_{Lignine} - k_3 \cdot Y_{Lignine}$$

Équation F-16 : $$\frac{dY_A}{dt} = k_1 \cdot Y_{Oses} + k_2 \cdot Y_{Lignine} + k_5 \cdot Y_B - k_4 \cdot Y_A - k_6 \cdot Y_A$$

Équation F-17 : $$\frac{dY_B}{dt} = k_3 \cdot Y_{Lignine} + k_4 \cdot Y_A - k_5 \cdot Y_B$$

Équation F-18 : $$\frac{dY_{Gaz}}{dt} = k_6 \cdot Y_A$$

avec,

Y_i : rendement massique de l'espèce i définit par $Y_i = \frac{m_i}{m_{0,\,lignocellulose}}$

$k_j > 0$

Équation F-19 : $Y_A = \sum Y_{Analtes\ GC}$

Équation F-20 : $Y_B = 1 - \left(Y_{Gaz} + Y_A\right)$

V.2 Résolution

V.2.a Données expérimentales

Le Tableau F-32 présente l'ensemble des points expérimentaux utilisés pour la détermination des paramètres cinétiques du modèle.

Tableau F-32 : Valeurs expérimentales utilisées pour la modélisation

N° Essai	T (°C)	ts (min)	Y_{Oses} (g/g)	$Y_{Lignine}$ (g/g)	Y_A (g/g)	Y_B (g/g)	Y_{gaz} (g/g)
	370	0	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
I'		5	0,00	0,00	0,65	0,28	0,07
II'		10	0,00	0,00	0,61	0,32	0,07
III'		20	0,00	0,00	0,39	0,53	0,08
IV'		40	0,00	0,00	0,39	0,51	0,10
	390	0	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00

N° Essai	T (°C)	ts (min)	Y_{Oses} (g/g)	$Y_{Lignine}$ (g/g)	Y_A (g/g)	Y_B (g/g)	Y_{gaz} (g/g)
V'		5	0,00	0,00	0,64	0,30	0,06
VI'		10	0,00	0,00	0,55	0,36	0,08
VII'		20	0,00	0,00	0,41	0,51	0,08
VIII'		40	0,00	0,00	0,25	0,64	0,11
	370	0	0,07	0,93	0,00	0,00	0,00
I''		5	0,00	0,00	0,10	0,86	0,04
II''		10	0,00	0,00	0,15	0,80	0,05
III''		20	0,00	0,00	0,16	0,78	0,05
IV''		40	0,00	0,00	0,19	0,75	0,06
	390	0	0,07	0,93	0,00	0,00	0,00
V''		5	0,00	0,00	0,11	0,84	0,05
VI''		10	0,00	0,00	0,14	0,81	0,06
VII''		20	0,00	0,00	0,20	0,73	0,07
VIII''		40	0,00	0,00	0,25	0,66	0,08
	350	0	0,78	0,22	0,00	0,00	0,00
II#		5	0,00	0,00	0,49	0,46	0,05
III#		20	0,00	0,00	0,37	0,57	0,06
IV#		40	0,00	0,00	0,41	0,52	0,07
	370	0	0,78	0,22	0,00	0,00	0,00
V#		5	0,00	0,00	0,65	0,30	0,05
VI#		20	0,00	0,00	0,47	0,46	0,07
VII#		40	0,00	0,00	0,33	0,57	0,10
	390	0	0,78	0,22	0,00	0,00	0,00
VIII#		5	0,00	0,00	0,77	0,17	0,07
IX#		20	0,00	0,00	0,43	0,47	0,10
X#		40	0,00	0,00	0,17	0,71	0,12
	400	0	0,78	0,22	0,00	0,00	0,00
XI#		5	0,00	0,00	0,54	0,39	0,07
XII#		20	0,00	0,00	0,22	0,69	0,10
XIII#		40	0,00	0,00	0,15	0,72	0,12

V.2.b Méthode de résolution

La méthode de résolution du système d'équation différentielle qui a été utilisée est la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Le modèle a été ajusté en fonction des points expérimentaux selon la méthode des moindres carrés.

V.3 Résultats de la modélisation cinétique

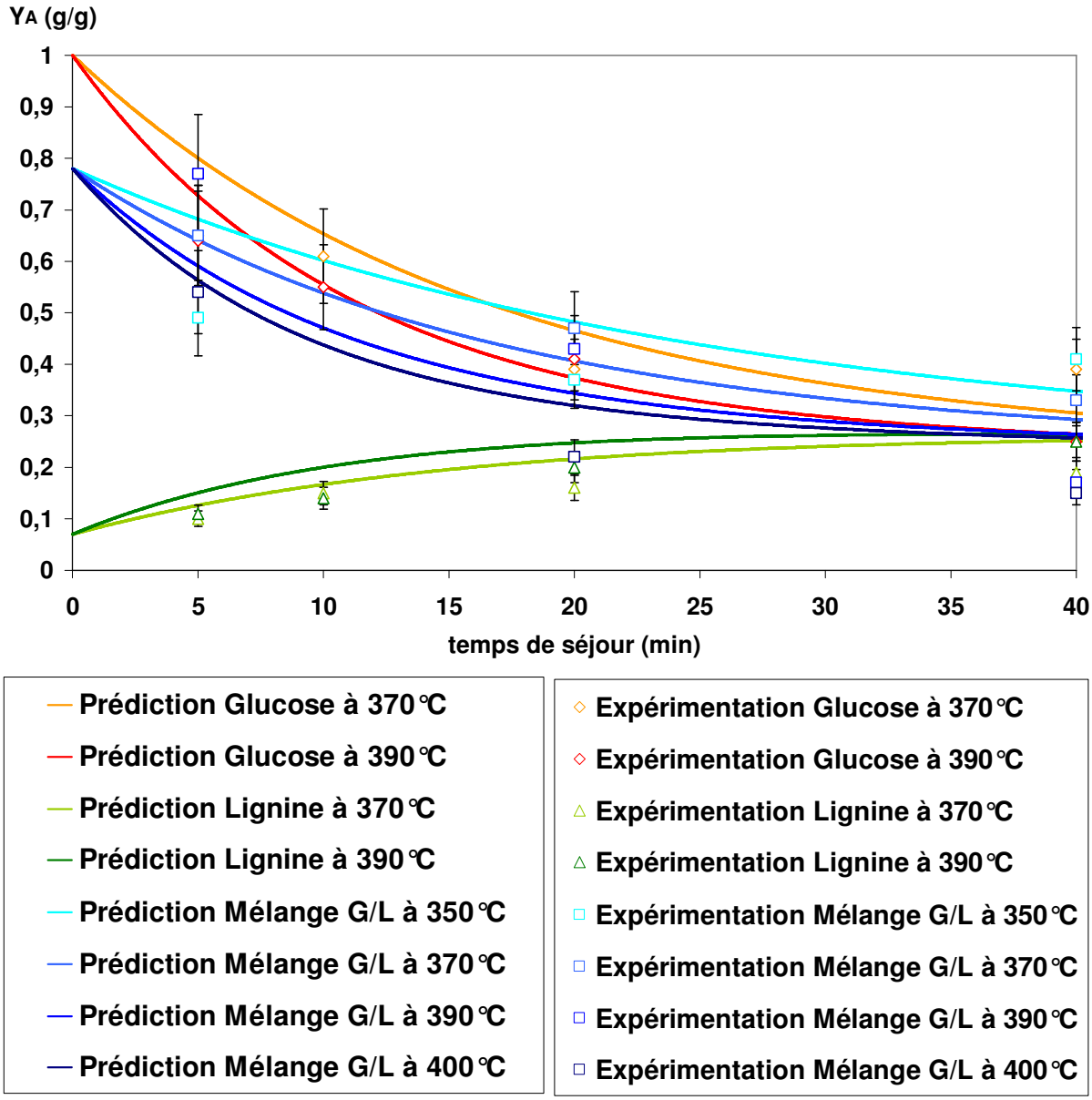
Les paramètres cinétiques qui ont été identifiés sont présentés dans le Tableau F-33.

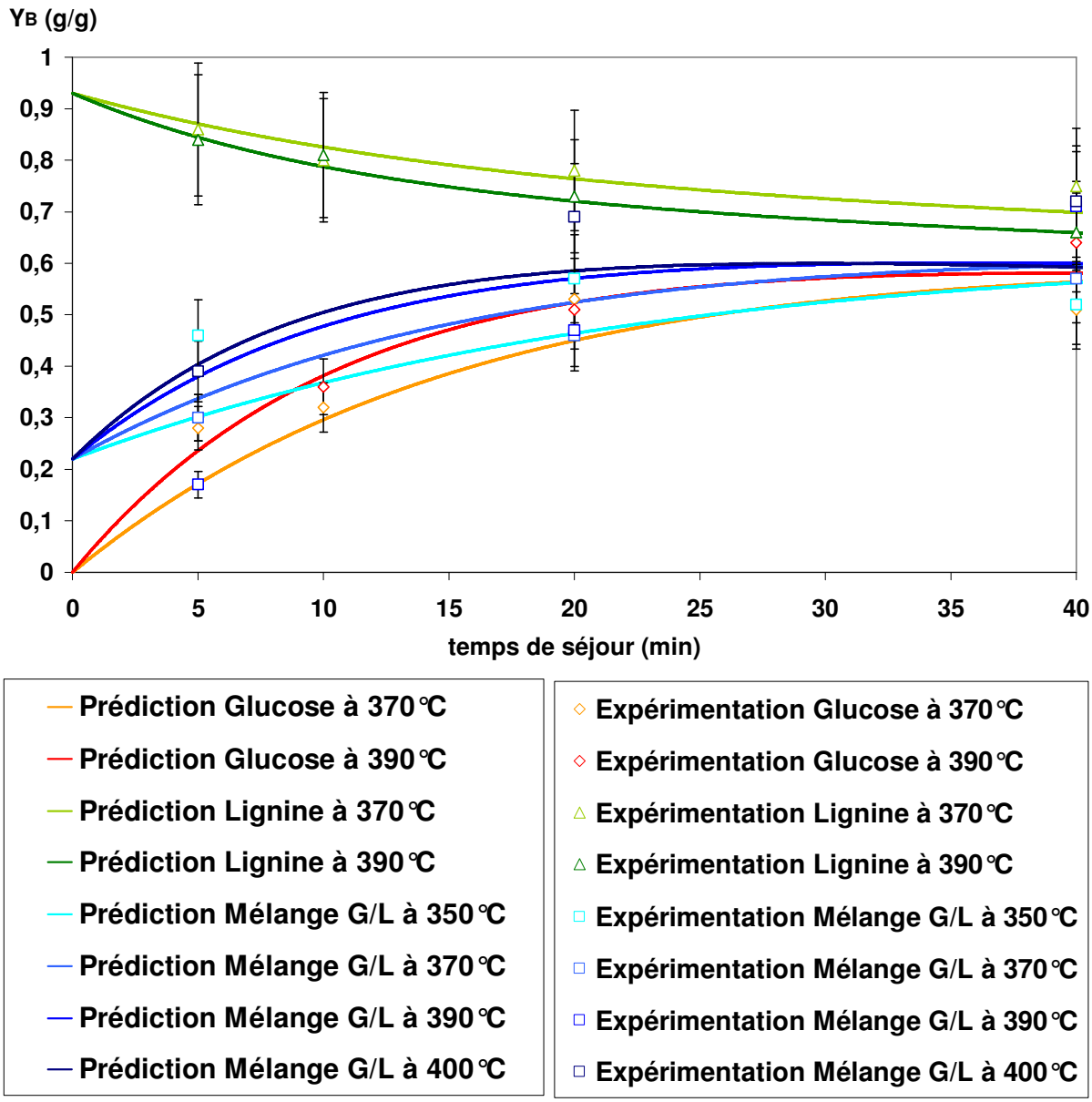
Tableau F-33 : Paramètres cinétiques déterminés

N° réaction	k_0 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
1	$1{,}07.10^{13}$	115
2	$5{,}70.10^{4}$	58

N° réaction	k_0 (min^{-1})	Ea (kJ/mol)
3	$1,26.10^{15}$	56
4	$1,63.10^{4}$	69
5	$2,20.10^{4}$	75
6	$2,67.10^{2}$	57

La Figure F-108 présente les rendements en produits gazeux, en composés aqueux quantifiés par GC (A) et en produits de hautes masses moléculaires (B) prédits par le modèle cinétique. Par souci de simplification, la valeur initiale du rendement en produits aqueux quantifiés par GC correspond à la valeur initiale en glucose et la valeur initiale du rendement en composés de hautes masses moléculaires correspond à la valeur initiale en lignine.




YB (g/g)
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
5
10
15
20
25
30
35
40
temps de séjour (min)
Prédiction Glucose à 370 °C
Prédiction Glucose à 390 °C
Prédiction Lignine à 370 °C
Prédiction Lignine à 390 °C
Prédiction Mélange G/L à 350 °C
Prédiction Mélange G/L à 370 °C
Prédiction Mélange G/L à 390 °C
Prédiction Mélange G/L à 400 °C
Expérimentation Glucose à 370 °C
Expérimentation Glucose à 390 °C
Expérimentation Lignine à 370 °C
Expérimentation Lignine à 390 °C
Expérimentation Mélange G/L à 350 °C
Expérimentation Mélange G/L à 370 °C
Expérimentation Mélange G/L à 390 °C
Expérimentation Mélange G/L à 400 °C

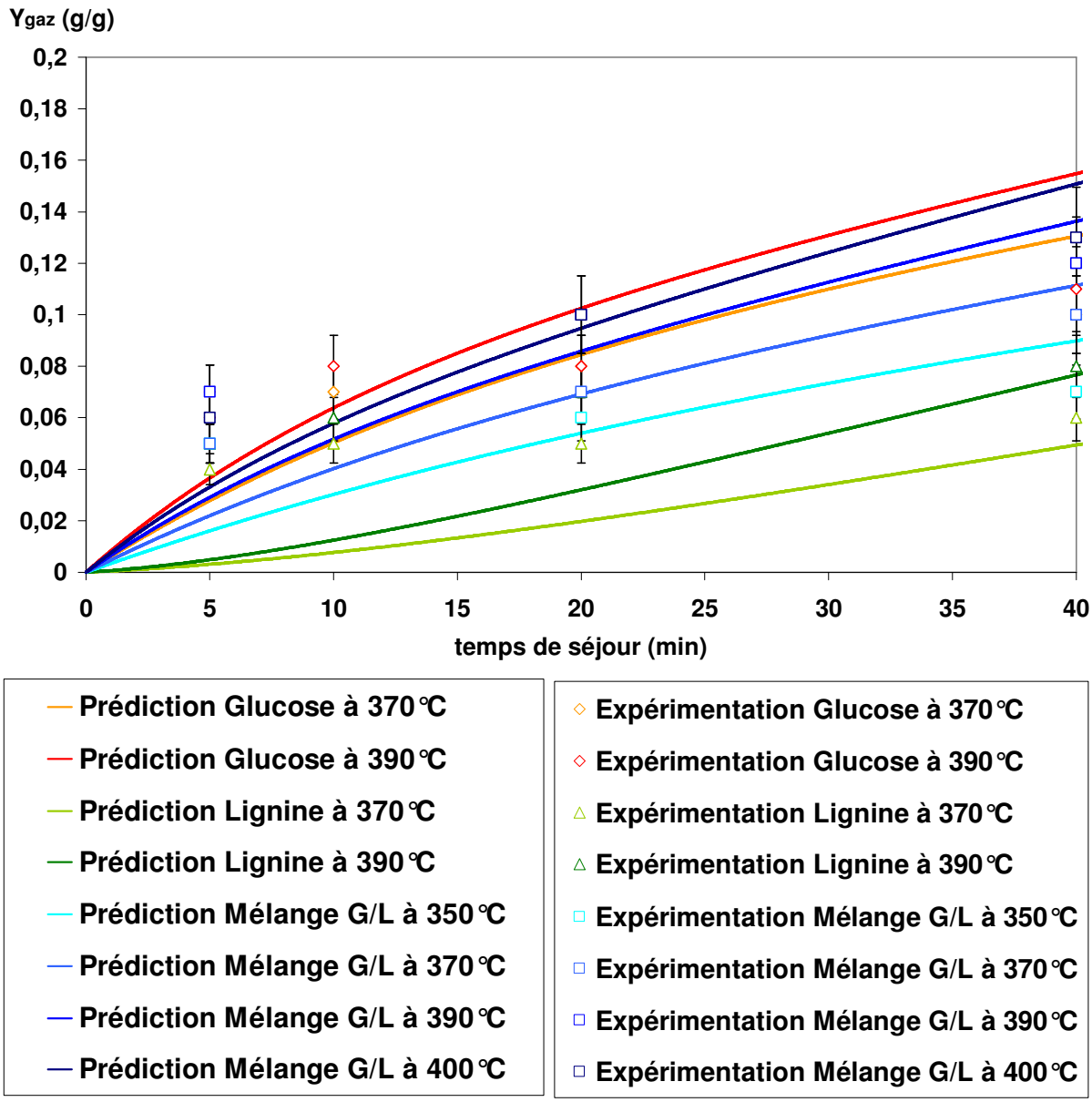


Figure F-108 : Comparaison entre les courbes prédites par le modèles cinétiques et les points expérimentaux

La comparaison entre les valeurs prédites par le modèle et les points expérimentaux montre que la prédiction est relativement bonne pour les rendements en produits aqueux quantifiés par GC et en produits de hautes masses moléculaires. Les performances du modèle sont moins satisfaisantes pour la prédiction des rendements en produits gazeux. La Figure F-109 présente le diagramme de parité des valeurs prédites par le modèle et les valeurs observées expérimentalement avec indiquées les incertitudes de mesures déterminées dans l'Annexe n° IV.

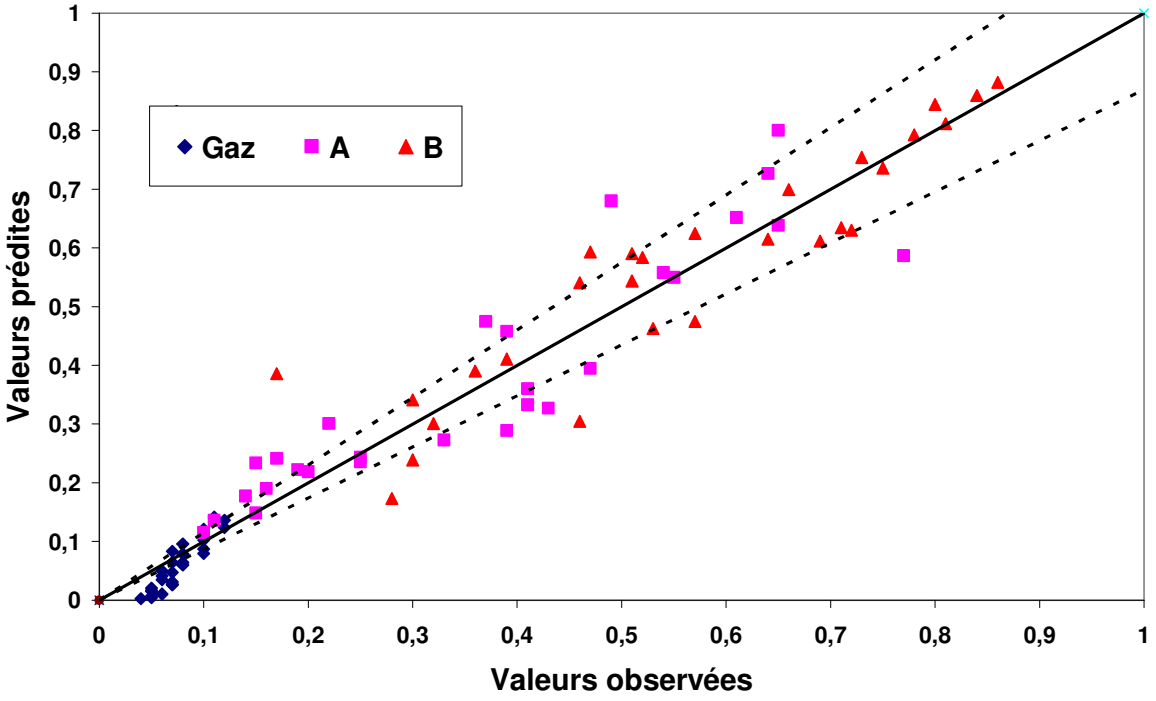


Figure F-109 : Diagramme de parité des valeurs prédites par le modèle *vs* les valeurs observées expérimentalement (A : produits aqueux quantifiés par GC ; B : produits de hautes masses moléculaires ; — droite y = x ; ···· Intervalle de confiance de la mesure)

Dans le cas des produits aqueux quantifiés par GC, 11 points sur 28 se trouvent en dehors de la zone d'incertitude, pour les produits de hautes masses moléculaires, 6 points sur 28 se trouvent en dehors de la zone d'incertitude tandis que pour les produits gazeux, 21 points sur 28 se trouvent en dehors de la zone d'incertitude.

V.4 Discussion sur le modèle cinétique

Les paramètres cinétiques déterminés permettent de relativement bien décrire les rendements en produits aqueux quantifiés par GC et les produits de hautes masses moléculaires. Cependant, les rendements en produits gazeux, qui sont relativement faibles par rapport à ceux des produits condensés, sont moins bien décrits. Ceci peut s'expliquer par les hypothèses faites d'une part pour le schéma réactionnel qui considère que les produits gazeux proviennent uniquement des composés aqueux alors qu'ils proviennent aussi probablement des composés de hautes masses moléculaires, et d'autre part pour la loi cinétique d'ordre 1 alors que la vitesse de formation des gaz n'est probablement pas directement proportionnelle à la concentration en réactif.

La valeur des paramètres cinétiques de R1 correspondant à la décomposition du glucose est de $1{,}07.10^{13}$ min^{-1} et de 115 kJ/mol respectivement pour le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation. Les ordres de grandeur de ces valeurs sont cohérents avec les constantes cinétiques déterminées par les auteurs de la littérature ayant étudié la décomposition des glucides (Tableau A-8 du Chapitre A).

Les valeurs obtenues pour les paramètres cinétiques des réactions 4 et 5 qui correspondent principalement aux réactions de condensation des produits des glucides et aux réactions de fragmentation des résidus de conversion de la lignine respectivement sont du même ordre de grandeur : $1,63.10^4$ et $2,20.10^4$ min^{-1} pour les facteurs pré-exponentiels respectivement des réactions de condensation et de fragmentation et de 69 et 75 kJ/mol pour les énergies d'activation. Ces valeurs ne peuvent pas être directement comparées à celle de la littérature du fait qu'elles soient inédites pour les charges étudiées (lignine et mélange de glucose et de lignine) et spécifiques des conditions de réaction étudiées. Ainsi, dans les conditions étudiées, les réactions de condensation et de fragmentation se feraient avec des vitesses similaires.

Plusieurs axes d'amélioration de ce modèle cinétique peuvent être proposés :

- Le schéma réactionnel prend en compte trois familles de produits alors que la caractérisation des produits de conversion montre une grande polydispersité de produits. Ainsi un regroupement plus détaillé des produits pourrait être envisagé. Cependant, le rendement en produits de hautes masses moléculaires doit être déterminé sur la base d'hypothèse concernant la nature des composés non caractérisés. Par conséquent, lever le verrou de la caractérisation et la quantification des produits inconnus serait nécessaire pour le perfectionnement de ce modèle.

- Les réactions chimiques ne font pas intervenir de coefficients stœchiométriques qui permettraient de pondérer les voies réactionnelles les une par rapport aux autres. Ainsi, une étude permettant d'estimer ces coefficients serait nécessaire.

- Les lois cinétiques qui ont été utilisées sont relativement simples. Les constantes cinétiques ne prennent en compte que l'effet de la température et la détermination des paramètres cinétiques a été faite sur la base d'une hypothèse qui considère qu'ils sont communs aux domaines sub- et supercritiques. Or différentes études publiées montrent que les variations des propriétés physico-chimiques du milieu avec les conditions de pression et de température influencent les cinétiques (Parti IV.4. CHAPITRE A). Ainsi, une approche mécanistique serait nécessaire pour déterminer des lois cinétiques prenant en compte à la fois les effets thermiques mais aussi les effets des propriétés physico-chimiques du milieu sur les vitesses de réaction.

- Les lois cinétiques sont d'ordre partiel égal à 1. Cependant, la composition des espèces dans le milieu évolue fortement au cours du temps. Par conséquent, les ordres ne sont probablement pas entiers. Ainsi, il pourrait être envisagé de définir les ordres de la loi cinétique comme des paramètres du modèle à déterminer.

VI Conclusion

Nos travaux, par cette étude comparative des réactivités des composés glucidiques et ligneux dans les domaines sub- et supercritiques, ont mis en évidence que les glucides et la lignine ont des réactivités différentes. Ceci se traduit par d'une part des rendements en produits aqueux et hydroinsolubles différents et d'aute part, par des évolutions différentes avec le temps de réaction. Ainsi dans les conditions étudiées, les glucides sont à l'origine principalement de composés solubles dans l'eau dont les quantités diminuent au cours du temps au profit de l'augmentation des rendements en produits hydroinsolubles alors que la lignine est à l'origine principalement de composés hydroinsolubles dont les quantités diminuent au cours du temps. L'étude de la réactivité du mélange modèle glucose/lignine a

démontré qu'il n'existerait pas d'effet de mélange significatif sur la répartition des produits dans les différentes phases aqueuses et hydroinsolubles. Un effet de mélange a néanmoins été observé sur les sélectivités en familles de composés aqueux, la conversion simultanée des composés glucidiques et ligneux favorisant la formation des composés oxygénés de faibles masses moléculaires comme les acides carboxyliques, les hydroxycarbonyles et les carbonyles cycliques au détriment des composés aromatiques furaniques et benzéniques.

Un premier modèle cinétique inédit par rapport à ceux rencontrés dans la littérature a été élaboré en se basant sur les réactivités du glucose seul, de la lignine seule et du mélange. La détermination de paramètres cinétiques conduit à la conclusion que dans nos conditions de réaction, les réactions de condensation des produits de glucides se dérouleraient avec des vitesses similaires à celles des réactions de fragmentation des résidus de la lignine. Ce modèle est donc un outil intéressant pour prédire les rendements de conversion en produits aqueux et en produits hydroinsolubles pour différentes charges lignocellulosiques converties dans des conditions proches de celles étudiées.

Dans les conditions étudiées, la comparaison entre les conversions réalisées dans le domaine subcritique et celles réalisées dans le domaine supercritique ne montre pas de différence significative sur la répartition des produits dans les différentes phases. Les principaux effets liés au passage d'un domaine à l'autre apparaissent au niveau des quantités relatives des différentes espèces solubles en phases aqueuses. L'effet thermique seul ne suffit pas à expliquer ces différences du fait que le modèle cinétique basé sur la loi d'Arrhenius ne décrive pas parfaitement les observations expérimentales. Par conséquent, comme le passage du domaine subcritique au domaine supercritique entraîne une variation des propriétés physico-chimiques du milieu, ces dernières influenceraient significativement les sélectivités de conversion en impactant les nombreuses compétitions entre réactions qui interviennent dans le schéma de conversion hydrothermale des lignocelluloses. L'influence du milieu sur les sélectivités de conversion n'a pas pu être généralisée. Des études complémentaires seraient nécessaires pour faire le lien entre les sévérités et les sélectivités de conversion. Un ensemble plus conséquent d'essais qui seraient réalisés dans d'autres conditions opératoires pourrait être envisagé. Par exemple, il serait pertinent d'étudier un domaine de température plus conséquent, des temps de réaction plus courts que 5 minutes de réaction ainsi que des pressions variables. De plus, une approche mécanistique de modélisation pourrait être envisagée de manière à prendre en compte les propriétés physico-chimiques du milieu dans les lois cinétiques comme par exemple la constante diélectrique, le produit ionique et les diffusivités.

VII Références

1. Gonzalez G., Salvado J., and Montane D., **2004.** Reactions of vanillic acid in sub- and supercritical water. The Journal of Supercritical Fluids 31, 57-66.

2. Kabyemela B. M., Adschiri T., Malaluan R. M., and Arai K., **1999.** Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms, and Kinetics. Industrial & Engineering Chemistry Research 38, 2888-2895.

3. Knezevic D., van Swaaij W. P. M., and Kersten S. R. A., **2009.** Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 48, 4731-4743.

4. Kruse A. and Gawlik A., **2003.** Biomass Conversion in Water at 330-410 °C and 30-50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 267-279.

5. Matsumura Y., Yanachi S., and Yoshida T., **2006.** Glucose Decomposition Kinetics in Water at 25 MPa in the Temperature Range of 448-673 K. Industrial & Engineering Chemistry Research 45, 1875-1879.

6. Sasaki M., Furukawa M., Minami K., Adschiri T., and Arai K., **2002.** Kinetics and Mechanism of Cellobiose Hydrolysis and Retro-Aldol Condensation in Subcritical and Supercritical Water. Industrial & Engineering Chemistry Research 41, 6642-6649.

7. Wahyudiono, Sasaki M., and Goto M., **2009.** Conversion of biomass model compound under hydrothermal conditions using batch reactor. Fuel 88, 1656-1664.

G. CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail a consisté à déterminer la réactivité des macromolécules de lignocellulose lors d'un traitement en milieux aqueux dans des conditions de pression et de température proches du point critique de l'eau. Ce milieu a été sélectionné pour cette étude de manière à apporter des informations sur les voies chimiques de transformation des macromolécules lignocellulosiques qui accompagnent la liquéfaction thermochimique de la biomasse en limitant les réactions secondaires. La stratégie expérimentale suivie au cours de cette étude s'est appuyée sur une approche combinant la conversion de composés lignocellulosiques modèles de complexité chimique croissante, dans un domaine opératoire de conditions de vitesse de chauffe, de température, de pression et de temps de séjour maîtrisées (chauffe de 2 minutes ou de 20 minutes respectivement en mode injection et batch, 350-400°C, 25 MPa, 5-40 min), avec le développement d'une approche analytique multi-techniques dédiée à la caractérisation des produits.

L'étude bibliographique a abordé dans un premier temps la complexité chimique de la biomasse lignocellulosique ainsi que les fondements de l'utilisation de l'eau dans des conditions proches du point critique comme milieu réactionnel spécifique. De plus, les différentes techniques analytiques de caractérisation des produits issus de ces conversions hydrothermales des lignocelluloses ont été présentées. Dans un second temps, l'examen de la littérature a mis en lumière la réactivité de molécules oxygénées représentatives des fractions constitutives de la biomasse lors de la conversion hydrothermale.

Dans la première partie de ce travail, nous avons sélectionné un ensemble d'effluents représentatifs de la diversité des produits pouvant être obtenus lors des conversions hydrothermales. Ont donc été choisis les produits de conversion du bois, de la cellulose, de la lignine, du glucose et de la vanilline pour la mise au point des méthodes analytiques. L'approche analytique développée combine des techniques d'analyses élémentaires, de spectrométrie de masse FT-ICR/MS, de chromatographies SEC, GC et HPLC ainsi que de spectroscopie Echo-MAS ^{13}C RMN. Elle permet la réalisation de bilans carbone, la détermination des masses moléculaires et des formules brutes de composés en solution avec la comparaison des distributions en masses moléculaires des différentes phases liquides obtenues. Cette approche rend également possible l'identification et la quantification des produits gazeux et ainsi que des composés en solution de masses moléculaires inférieures à 200 g/mol. De plus, il a été possible de quantifier les monosaccharides résiduels ainsi que d'étudier l'évolution des liaisons covalentes du carbone dans les solides produits.

Une fois ces outils de caractérisation déployés, des composés modèles monomériques et dimériques caractéristiques de motifs structuraux des macromolécules (glucose, xylose, crotonaldéhyde, vanilline, monobenzone, 2,2'-biphenol) puis des composés polymériques (cellulose et lignine) ont été sélectionnés et convertis en milieu aqueux dans différentes conditions de pression et de température. Des schémas réactionnels de ces composés ligneux et glucidiques en conversion hydrothermale ont été élaborés.

Concernant la fraction lignine, il a été montré que les liaisons éthers intermonomériques sont plus réactives que les liaisons méthoxyles, elles-mêmes plus réactives que les liaisons C-C intermonomériques. Les expérimentations réalisées ont démontré le fait que des condensations par alkylation des cycles benzéniques avaient lieu. Il a également été mis en évidence l'importance dans les conditions étudiées de la voie de fragmentation par rapport à la voie de condensation.

Pour les oses, il a été montré que dans les conditions étudiées, les conversions des polysaccharides et des monosaccharides se font avec des rendements similaires. Ces observations nous ont conduits à proposer le schéma réactionnel selon lequel les polysaccharides seraient dans un premier temps hydrolysés en monosaccharides de façon quasi-instantanée avant que ces derniers ne se convertissent principalement par rétroaldolisation en composés oxygénés comportant des fonctions alcools et carbonyles. Des oxydations partielles de ces composés liées aux spécificités du milieu hydrothermal ont été démontrées. Dans un second temps, nous avons mis en évidence les voies « d'aromatisation directe » par déshydratation des oses et « d'aromatisation indirecte » par condensation des fragments. Ces derniers, riches en groupements carbonyles, peuvent se condenser par aldolisation et cétolisation pour former des carbonyles insaturés conjugués dont l'augmentation de la longueur de chaîne entraînerait une cyclisation. De plus, les fragments qui sont généralement insaturés vont pouvoir s'additionner par mécanisme concerté et former d'autres composés insaturés et aromatiques. Les composés aromatiques peuvent réagir avec les nombreux électrophiles du système réactionnel pour s'alkyler et former une multitude de composés aromatiques polycycliques de hautes masses moléculaires.

Dans la dernière partie de ces travaux, l'étude de la réactivité du mélange modèle constitué de glucose et de lignine montre que ces deux types de composés ont, dans les conditions étudiées, des réactivités différentes : les glucides réagiraient principalement par fragmentation totale suivie de la condensation des fragments générés alors que la lignine réagirait principalement par dépolymérisation partielle, préférentiellement au niveau de ses liaisons éthers. L'étude de la conversion hydrothermale de ce mélange modèle glucose / lignine a montré qu'un effet de mélange existe sur les sélectivités de réaction par rapport à celles observées lors de la conversion séparée de chacun des composés notamment pour les espèces solubles dans l'eau.

Les réactions impliquées et les phénomènes de condensation ont été traduits sous la forme d'un modèle cinétique prédictif des conversions hydrothermales de composés glucidiques et ligneux seuls et en mélange. Les paramètres des équations ont été déterminés sur la base de la loi d'Arrhenius. Le modèle développé montre que les réactions de condensation des produits issus de glucides se feraient avec des vitesses similaires à celles des réactions de fragmentation des résidus de la lignine. De plus, l'étude de l'influence des conditions de températures sub- et supercritiques sur les rendements montre que l'effet purement thermique ne suffit pas à expliquer les différences de sélectivités observées, ce qui montre que les propriétés physico-chimiques du milieu influenceraient significativement les principales voies réactionnelles.

Par rapport aux travaux de la littérature, cette étude est originale dans le sens où elle traite d'un ensemble global de composés lignocellulosiques convertis dans des conditions identiques et caractérisés par la même approche analytique. De cette manière, les réactivités de différentes structures constitutives de la biomasse lignocellulosique ont pu être comparées. Aussi, le modèle cinétique élaboré est inédit du fait qu'il s'applique aux deux principales fractions de la biomasse lignocellulosique (holocellulose et lignine) seules et en mélange. De plus, l'approche analytique développée a permis, notamment par spectrométrie de masse FT-ICR, d'obtenir des informations sur des produits de hautes masses moléculaires (masses moléculaires, formules brutes, structures aromatiques alkylées) et ainsi apporter des connaissances sur des réactions de condensation dont l'étude est rarement abordée dans la littérature.

En conclusion ce travail de thèse a permis (*i*) le développement d'outils analytiques adaptés à la caractérisation de mélanges complexes de produits ; (*ii*) le développement d'outils

de transformation chimique par conversion hydrothermale ; (*iii*) d'apporter de nouvelles connaissances sur les réactivités des lignocelluloses dans l'eau proche de son point critique ; et (*iv*) d'élaborer un premier modèle cinétique.

Plusieurs perspectives à ce travail peuvent être envisagées. D'une part, concernant les caractérisations de mélanges complexes de composés oxygénés, l'approche analytique pourrait être complétée par le développement de méthodes qui permettent de se focaliser sur la caractérisation et la quantification des composés de hautes masses moléculaires comme : (*i*) les méthodes de chromatographies gazeuse multidimensionnelle (GC^n) ; (*ii*) les méthodes de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse de masse (HPLC-MS) ; (*iii*) la RMN DOSY. D'autre part, afin d'affiner la compréhension de la conversion de la lignocellulose dans le milieu hydrothermal et notamment afin de mieux distinguer l'impact des propriétés du milieu hydrothermal sur la conversion, différentes améliorations de l'outil pilote utilisé peuvent être proposées telles que la modification du système d'injection pour la prise de charges réelles et l'optimisation du système de prélèvement pour accéder aux très courts temps de séjour.

Les procédés de conversion en eau sub- et supercritique possèdent un atout important par rapport aux autres mises en œuvre de liquéfaction thermochimique qui réside dans sa possibilité de convertir de la biomasse humide comme par exemple les algues. Cependant, des développements technologiques sont nécessaires pour perfectionner les procédés existants (mise au point de matériaux plus résistants aux phénomènes de corrosion et de système d'injection en continu de suspension concentrée en solide).

En se replaçant dans le contexte plus global de la valorisation de la biomasse lignocellulose en bases carburants et/ou en composés d'intérêt pour la chimie fine ou de spécialité, l'accès à la maîtrise des sélectivités de conversion est un enjeu primordial. Différents moyens techniques permettraient d'augmenter la sélectivité des réactions tels que l'utilisation de catalyseurs, de co-solvants comme les alcools ou les acides. Cette réflexion nécessiterait pour être menée d'une part, l'identification des composés d'intérêt et, d'autre part, des études complémentaires qui permettraient de faire le lien entre les propriétés du milieu réactionnel et les sélectivités de réaction. Les outils analytiques et techniques développés dans cette thèse ainsi que les schémas réactionnels déterminés pourront être mis à contribution pour mener à bien ces études.

ANNEXE I : RENDEMENTS ET BILANS DE CONVERSION

I Définition des éléments pris en compte dans les bilans

La Figure 1 présente les différents éléments des bilans de conversion.

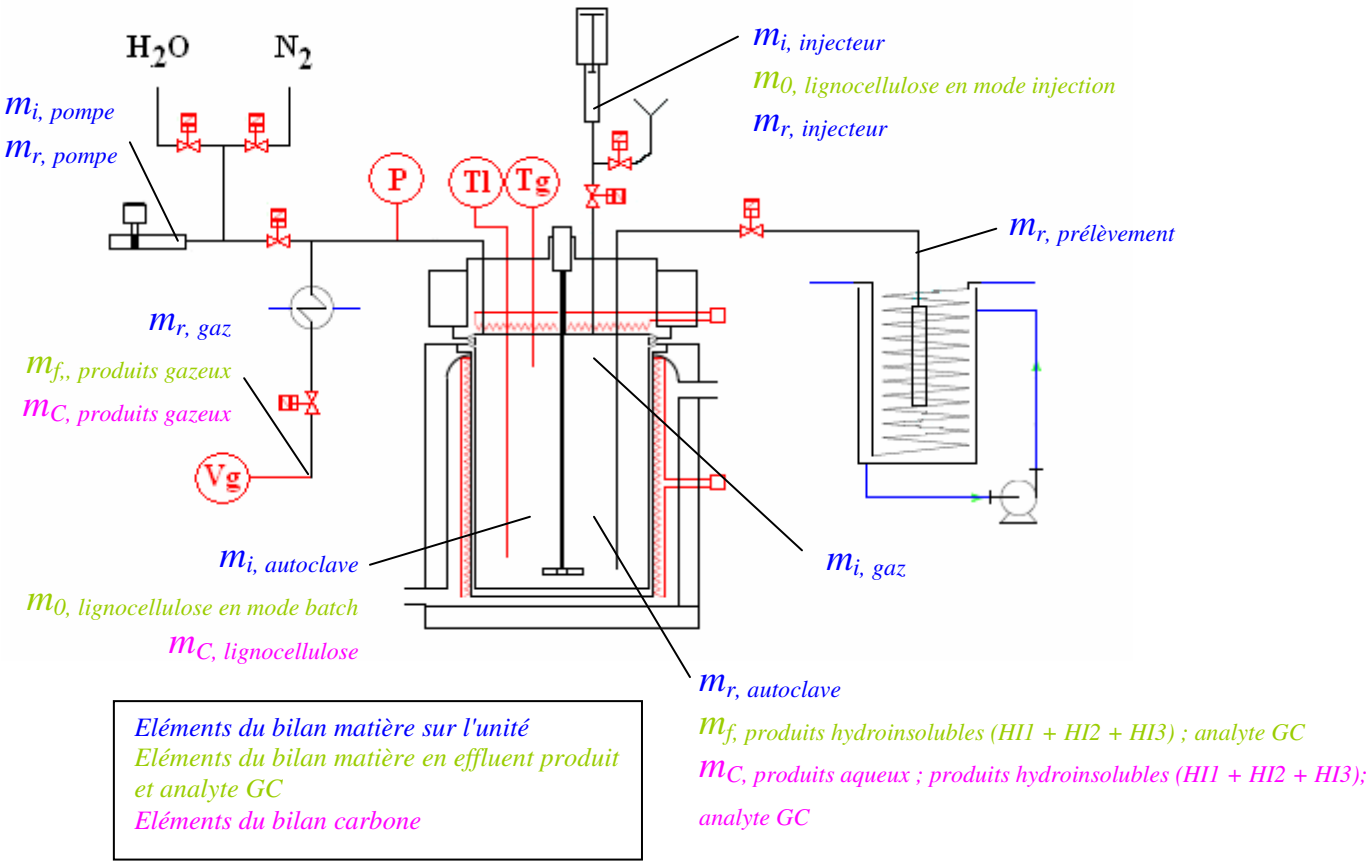


Figure 110 : Eléments des bilans de conversion

- **Eléments du bilan matière sur l'unité**
  - $m_{i,\ autoclave}$ est la masse d'eau et de charge mise dans l'autoclave avant une conversion.
  - $m_{i,\ gaz}$ est la masse de gaz constituant l'atmosphère inerte du ciel gazeux avant une conversion. Cette masse est estimée à partir de la pression dans le réacteur.
  - $m_{i,\ injecteur}$ est la masse d'eau et de charge mise dans l'injecteur avant une conversion en mode injection.

- $m_{i,\ pompe}$ est la masse d'eau contenue dans la pompe pousse-seringue avant une régulation de pression.

- $m_{r,\ autoclave}$ est la masse de milieu réactionnel retrouvée dans l'autoclave après une conversion.

- $m_{r,\ gaz}$ est la masse de gaz constituant le ciel gazeux de l'autoclave après une conversion. Cette masse est estimée à partir de la pression dans le réacteur.

- $m_{r,\ injecteur}$ est la masse d'eau et de charge restante dans les lignes de l'injecteur après une injection dans l'autoclave.

- $m_{r,\ prélèvement}$ est la masse de milieu réactionnel retirée de l'autoclave lors d'un échantillonnage dans la cellule de prélèvement. Cette masse est la somme des masses retrouvées dans la cellule de prélèvement et dans les lignes du système de prélèvement après une purge.

- $m_{r,\ pompe}$ est la masse d'eau restante dans la pompe pousse-seringue après une conversion.

- **Eléments du bilan matière en effluent produit**

  - $m_{0,\ lignocellulose}$ est la masse de charge lignocellulosique présente dans l'autoclave au début d'une conversion. La détermination de cette masse dépend du mode de conversion : batch ou injection.

  - $m_{f,\ \text{produits gazeux}}$ est la masse de gaz produits au cours d'une conversion. Cette masse ne doit pas être confondue avec $m_{r,\ gaz}$ qui comprend la masse de gaz de l'atmosphère inerte présente avant la conversion. La détermination de cette masse est réalisée à partir de l'analyse compositionnelle GC des gaz.

  - $m_{f,\ produits\ hydroinsolubles}$ est la masse de l'ensemble des composés hydroinsolubles se présentant sous la forme d'une phase organique surnageant la phase aqueuse (HI1), de composés en suspension récoltés par filtration dans la phase aqueuse (HI2) et d'une couche de composés organiques tapissant les parois de l'autoclave (HI3).

  - $m_{f,\ analyte\ GC}$ est la masse en espèce quantifiée par GC

- **Eléments du bilan carbone**

  - $m_{C,\ lignocellulose}$ est la masse de carbone contenue dans la charge lignocellulosique présente dans l'autoclave au début d'une conversion. La détermination de cette masse dépend du mode de conversion : batch ou injection.

  - $m_{C,\ \text{produits gazeux}}$ est la masse de carbone contenue dans les gaz produits au cours d'une conversion. La détermination de cette masse est réalisée à partir de l'analyse compositionnelle GC des gaz.

  - $m_{C,\ produits\ hydroinsolubles}$ est la masse de carbone contenu dans l'ensemble des composés hydroinsolubles se présentant sous la forme d'une phase organique surnageant la phase aqueuse (HI1), de composés en suspension récoltés par filtration dans la phase aqueuse (HI2) et d'une couche de composés organiques

tapissant les parois de l'autoclave (HI3). La détermination de cette masse est décrite dans le Chapitre C.

- $m_{C,\ produits\ aqueux}$ est la masse de carbone contenu dans l'ensemble des composés solubilisés dans la phase aqueuse. La détermination de cette masse est décrite dans le Chapitre C.

- $m_{C,\ analyte\ GC}$ est la masse de carbone correspondant à l'espèce quantifiée par GC

La méthode de détermination de cette masse en fonction de la nature des produits et a été décrite dans le chapitre C.

I.1 Bilan matière sur l'unité

Le bilan matière sur l'unité de conversion est effectué par la détermination de χ_m comme étant le rapport des sommes des masses introduites dans l'unité avant une conversion sur les masses récupérées après une conversion.

$$\chi_m = 100 \cdot \frac{\sum masses\ récupérées}{\sum masses\ introduites} = 100 \cdot \frac{m_{r,\ autoclave} + m_{r,\ gaz} + m_{r,\ injecteur} + m_{r,\ prélèvement} + m_{r,\ pompe}}{m_{i,\ autoclave} + m_{i,\ gaz} + m_{i,\ injecteur} + m_{i,\ pompe}}$$

I.2 Rendement matière en effluents de conversion et en analyte GC

Le rendement matière en effluents et en analyte GC est effectué par la détermination de Y_j le rapport de la masse en effluent ou en espèce j sur la masse initiale de charge lignocellulosique.

$$Y_j = 100 \cdot \frac{m_{f,\ j}}{m_{0,\ lignocellulose}}$$

où j est la fraction « produits gazeux » ou « produits aqueux » ou « produits hydroinsolubles » ou « analyte GC »

la masse $m_{0,\ lignocellulose}$ est déterminée de deux manières différentes en fonction du mode de conversion :

Lorsque la charge lignocellulosique est convertie en mode batch, $m_{0,\ lignocellulose}$ est la quantité pesée de charge introduite dans l'autoclave avant une conversion.

Lorsque la charge lignocellulosique est convertie en mode injection, au cours de l'injection de la charge dans l'autoclave chaude et pressurisée, une fraction seulement de la charge introduite dans le système d'injection est réellement injectée dans l'autoclave, l'autre partie de la charge restant piégée dans le volume mort du système d'injection. Ainsi, $m_{0,\ lignocellulose}$ est la masse de charge réellement injectée dans l'autoclave par le système d'injection et elle s'estime à partir de la masse de charge introduite dans le système d'injection ($m_{0,\ lignocellulose\ dans\ injecteur}$) par l'équation suivante :

$$m_{0,\ lignocellulose} = \alpha_{injecteur} \cdot m_{0,\ lignocellulose\ dans\ injecteur}$$

où $\alpha_{injecteur}$ est un coefficient qui dépend de la nature de la charge lignocellulosique.

Les valeurs de $\alpha_{injecteur}$ sont présentées dans le Tableau 1. Elles ont été déterminées de façon empirique.

Tableau 34 : Coefficient $\alpha_{injecteur}$ pour la détermination de la masse initiale en charge lignocellulosique en mode injection

Charge lignocellulosique	Glucose	Vanilline, Monobenzone, 2,2'-biphénol, Lignine
Etat dans l'injecteur	Solution aqueuse	Suspension de solide dans l'eau
$\alpha_{injecteur}$	0,64 ± 0,03	0,55 ± 0,08

I.3 Rendement carbone et bilan carbone

Le bilan carbone en effluents de conversion est effectué par la détermination de $\chi_{C,\,j}$ défini comme étant la somme des rendements carbones $Y_{C,\,j}$ en fraction j. Les rendements carbone correspondent au rapport des masses en élément C de l'effluent j sur la masse initiale en élément C dans la charge lignocellulosique. Les rendements carbone se définissent de la même manière pour les espèces quantifiées par GC.

$$\chi_{C,\,j} = \sum_j Y_{C,\,j} = \sum_j 100 \cdot \frac{m_{C,\,j}}{m_{C,\,lignocellulose}} = \sum_j \frac{\%_{C,\,j} \cdot m_{f,\,j}}{\%_{C,\,lignocellulose} \cdot m_{0,\,lignocellulose}}$$

où j est la fraction « produits gazeux » ou « produits aqueux » ou « produits hydroinsolubles » ou « analyte GC »

II Bilans de conversion obtenus pour les différents essais

Bilan global matière (% m/m), χ_m

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	99,3 ± 0,1														
Cellulose Whatman	99,1 ± 0,1														
Cellulose Avicel	99,0 ± 0,1														
Lignine	99,2 ± 0,1				98,1 ± 1,4	97,9 ± 1,4	94,7 ± 1,4	97,3 ± 1,4	97,6 ± 1,4	95,9 ± 1,4	97,4 ± 1,4	96,9 ± 1,4			
Mélange G/L	99,0 ± 0,1	99,0 ± 1,4	97,5 ± 1,4	98,8 ± 1,4	99,1 ± 1,4		98,6 ± 1,4	99,2 ± 1,4	98,6 ± 1,4		98,3 ± 1,4	97,5 ± 1,4	98,3 ± 1,4	98,0 ± 1,4	96,9 ± 1,4
Glucose	98,9 ± 0,1				98,3 ± 1,4	97,9 ± 1,4	97,8 ± 1,4	97,6 ± 1,4	97,1 ± 1,4	97,1 ± 1,4	98,3 ± 1,4	96,5 ± 1,4			
Xylose	99,1 ± 0,1					97,2 ± 1,4				97,3 ± 1,4					
Vanilline	99,5 ± 0,1					96,3 ± 1,4				97,8 ± 1,4					
Monobenzone						94,5 ± 1,4				95,4 ± 1,4					
2,2'-Biphénol						96,5 ± 1,4				94,9 ± 1,4					
Crotonaldéhyde						98,1 ± 1,4									

Bilan global carbone (%m/m), χ_C

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	82,5 ± 11,4														
Cellulose Whatman	83,6 ± 11,4														
Cellulose Avicel	77,9 ± 10,7														
Lignine	79,7 ± 11,1				88,8 ± 12	89,0 ± 12	91,8 ± 13	79,8 ± 12	79,1 ± 11	90,5 ± 13	87,4 ± 12	72,9 ± 10			
Mélange G/L	72,9 ± 10,0	86,2 ± 12	87,1 ± 12	76,1 ± 11	84,3 ± 12		76,1 ± 11	76,3 ± 11	77,5 ± 11		72,1 ± 10	64,3 ± 9,0	74,7 ± 11	71,7 ± 10	61,8 ± 8,8
Glucose	82,7 ± 11,4				90,5 ± 13	86,8 ± 12	80,9 ± 11	71,2 ± 10	85,6 ± 12	82,8 ± 12	86,8 ± 12	68,8 ± 10			
Xylose	77,5 ± 10,7					77,0 ± 11				85,1 ± 12					
Vanilline	97,1 ± 13,6					104 ± 14				103 ± 14					
Monobenzone						86,4 ± 12				77,1 ± 11					
2,2'-Biphénol						114 ± 15				87,1 ± 12					
Crotonaldéhyde						/									

Rendement matière gaz (% m/m), $Y_{produits\ gazeux}$

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	8,8 ± 0.6														
Cellulose Whatman	6,9 ± 0,5														
Cellulose Avicel	9,0 ± 0,6														
Lignine	4,4 ± 0,3				3,8 ± 0,4	5,1 ± 0,6	5,4 ± 0,6	6,3 ± 0,7	4,9 ± 0,5	6,3 ± 0,7	6,8 ± 0,7	8,4 ± 0,9			
Mélange G/L	6,8 ± 0,5	4,8 ± 0,5	6,1 ± 0,7	6,8 ± 0,7	4,9 ± 0,5		7,4 ± 0,8	9,6 ± 1,1	6,5 ± 0,7		9,6 ± 1,1	12,4 ± 1,4	6,4 ± 0,7	8,6 ± 0,9	10,5 ± 1,2
Glucose	6,1 ± 0,4				6,9 ± 0,7	7,3 ± 0,8	8,2 ± 0,9	10,3 ± 1,2	5,7 ± 0,6	7,9 ± 0,9	8,4 ± 0,9	10,6 ± 1,2			
Xylose	6,3 ± 0,4					8,4 ± 0,9				6,7 ± 0,7					
Vanilline	1,1 ± 0,1					1,7 ± 0,2				2,5 ± 0,3					
Monobenzone						0,5 ± 0,1				1,9 ± 0,2					
2,2'-Biphénol						n.q.				n.q.					
Crotonaldéhyde						4,0 ± 0,4									

Rendement matière produits hydroinsolubles (HI) (% m/m), $Y_{produits\ hydroinsolubles}$

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	25,9 ± 2,3														
Cellulose Whahman	17,6 ± 1,6														
Cellulose Avicel	15,4 ± 1,4														
Lignine	45,0 ± 4,0				51,3 ± 6,7	46,7 ± 6,1	47,9 ± 6,2	34,6 ± 4,5	41,0 ± 5,3	44,0 ± 5,7	41,3 ± 5,4	29,9 ± 3,9			
Mélange G/L	17,0 ± 1,5	17,0 ± 2,2	14,8 ± 1,9	16,0 ± 2,1	13,9 ± 1,8		13,3 ± 1,7	12,4 ± 1,6	9,8 ± 1,3		9,9 ± 1,3	7,4 ± 1,0	7,9 ± 1,0	10,7 ± 1,4	9,9 ± 1,3
Glucose	16,2 ± 1,5				6,7 ± 0,9	5,9 ± 0,8	7,0 ± 0,9	8,1 ± 1,1	4,1 ± 0,5	1,9 ± 0,2	4,8 ± 0,6	8,4 ± 1,1			
Xylose	11,1 ± 1,8					3,6 ± 0,5				3,2 ± 0,4					
Vanilline	1,1 ± 0,1					1,1 ± 0,1				n.q.					
Monobenzone						31,8 ± 4,1				23,6 ± 3,1					
2,2'-Biphénol						94,6 ± 12				74,4 ± 9,6					
Crotonaldéhyde						n.q.									

Rendement carbone gaz (%m/m), $Y_{C,\ produits\ gazeux}$

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	5,1 ± 0,5														
Cellulose Whatman	5,5 ± 0,5														
Cellulose Avicel	6,6 ± 0,6														
Lignine	2,3 ± 0,2				2,0 ± 0,2	2,8 ± 0,3	2,9 ± 0,3	3,7 ± 0,4	2,7 ± 0,3	3,7 ± 0,4	4,1 ± 0,4	5,3 ± 0,5			
Mélange G/L	5,0 ± 0,5	3,6 ± 0,4	4,6 ± 0,4	5,2 ± 0,5	3,8 ± 0,4		5,9 ± 0,5	7,8 ± 0,7	4,9 ± 0,5		7,8 ± 0,7	10,1 ± 0,9	4,9 ± 0,5	7,1 ± 0,7	8,8 ± 0,8
Glucose	4,9 ± 0,5				5,9 ± 0,6	6,6 ± 0,6	7,4 ± 0,7	9,4 ± 0,9	4,8 ± 0,4	6,8 ± 0,6	7,4 ± 0,6	9,7 ± 0,9			
Xylose	5,1 ± 0,5					7,0 ± 0,6				6,0 ± 0,5					
Vanilline	0,7 ± 0,1					1,1 ± 0,1				1,7 ± 0,2					
Monobenzone						0,3 ± 0,1				1,6 ± 0,2					
2,2'-Biphénol						n.q.				n.q.					
Crotonaldéhyde						3,0 ± 0,3									

Rendement carbone produits aqueux (% m/m), $Y_{C,\ produits\ aqueux}$

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	36,8 ± 5,2														
Cellulose Whatman	47,3 ± 6,6														
Cellulose Avicel	45,8 ± 642														
Lignine	26,3 ± 3,7				25,1 ± 3,5	27,1 ± 3,8	29,8 ± 4,2	32,7 ± 4,6	27,4 ± 3,8	33,4 ± 4,7	32,8 ± 4,6	30,2 ± 4,2			
Mélange G/L	40,7 ± 5,7	54,4 ± 7,6	57,3 ± 8,0	45,2 ± 6,3	57,9 ± 8,1		48,2 ± 6,8	48,2 ± 6,8	56,4 ± 7,9		47,6 ± 6,7	41,6 ± 5,8	56,7 ± 7,9	46,5 ± 6,5	36,2 ± 5,1
Glucose	49,4 ± 6,9				72,4 ± 10	69,3 ± 9,7	60,3 ± 8,4	46,0 ± 6,4	73,2 ± 10	72,4 ± 10	70,3 ± 9,8	43,1 ± 6,0			
Xylose	51,3 ± 7,2					63,1 ± 8,8				73,2 ± 10					
Vanilline	95,2 ± 13,3					102 ± 14				101 ± 14					
Monobenzone						53,2 ± 7,4				50,5 ± 7,0					
2,2'-Biphénol						19,2 ± 2,7				11,0 ± 1,5					
Crotonaldéhyde						25,3 ± 3,5									

Rendement carbone produits hydroinsolubles (HI) (% m/m), $Y_{C,\ produits\ hydroinsolubles}$

Pression (MPa)	25														
Mode de conversion	**Batch**	**Injection**													
Température (°C)	**370**	**350**			**370**				**390**				**400**		
Temps de séjour (min)	**30**	**5**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**10**	**20**	**40**	**5**	**20**	**40**
Bois	40,6 ± 5,7														
Cellulose Whatman	30,8 ± 4,3														
Cellulose Avicel	25,5 ± 3,6														
Lignine	51,1 ± 7,2				61,7 ± 8,6	59,1 ± 8,3	59,1 ± 8,3	43,4 ± 6,1	49,7 ± 7,0	53,4 ± 7,5	50,5 ± 7,1	37,4 ± 5,2			
Mélange G/L	27,2 ± 3,8	28,2 ± 3,9	25,2 ± 3,5	25,7 ± 3,6	22,6 ± 3,2		22,0 ± 3,1	20,3 ± 2,8	16,2 ± 2,3		16,7 ± 2,3	12,6 ± 1,8	13,1 ± 1,8	18,1 ± 2,5	16,8 ± 2,4
Glucose	28,4 ± 4,0				12,2 ± 1,7	10,9 ± 1,5	13,2 ± 1,8	15,8 ± 2,2	7,6 ± 1,1	3,6 ± 0,5	9,1 ± 1,3	16,0 ± 2,2			
Xylose	21,1 ± 3,0					6,9 ± 1,0				5,9 ± 0,8					
Vanilline	1,2 ± 0,2					1,1 ± 0,2				n.q.					
Monobenzone						32,9 ± 4,6				25,0 ± 3,5					
2,2'-Biphénol						94,4 ± 13				76,1 ± 10					
Crotonaldéhyde						/									

n.q. non quantifiable
/ non déterminé

III Effets de l'hydrodynamique de l'autoclave sur le rendement en composés hydroinsolubles

De manière à déterminer si l'agitation est un paramètre influençant les sélectivités de conversion, trois conversions de glucose à 370°C, 25 MPa avec des vitesses d'agitation différentes ont été réalisées. Les conversions ont été réalisées en mode batch avec un temps de séjour de 30 min et en mode injection avec un temps de séjour de 10 min. Les vitesses d'agitation et les rendements en produits hydroinsolubles R_{HI} sont présentés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Taux de solide en fonction de l'agitation

Vitesse d'agitation (rpm)	R_{HI} en mode Batch (%m/m)	R_{HI} en mode Injection (%m/m)
0	23,3 ± 2,1	5,0 ± 0,5
1500	16,2 ± 1,5	5,9 ± 0,6
2000	13,8 ± 1,2	5,4 ± 0,5

Les valeurs obtenues pour les essais sans agitation et avec une agitation de 1500 et 2000 rpm montrent que l'agitation influence significativement les sélectivités pour les conversions en mode batch mais pas en mode injection. Ce phénomène n'est généralement pas abordé dans les études de la littérature car la plupart des auteurs utilisent un autoclave batch dépourvu de système d'agitation. La vitesse d'agitation sera donc un paramètre important à maîtriser. La variation du rendement de solide avec la vitesse d'agitation montre que des phénomènes physiques non négligeables se superposent aux phénomènes chimiques, probablement liés au transfert de matière. Les cinétiques observées dans notre système en mode batch seront donc des cinétiques apparentes.

La vitesse maximale de l'agitateur étant de 2000 rpm et le moteur d'agitation subissant des blocages réguliers liés à la forte pression de travail, la vitesse d'agitation a été fixée à 1500 rpm afin de ménager le moteur d'agitation.

ANNEXE II : PRINCIPES DES TECHNIQUES ANALYTIQUES

I Spectrométrie de masse à transformée de Fourier (FT-ICR/MS)

I.1 Appareillage

Le spectromètre de masse utilisé est un appareillage FT-ICR/MS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Masse Spectrometry) ThermoFisher Scientific LTQ-FT Ultra (Brême, Allemagne). L'appareillage est constitué d'une source d'ionisation à pression atmosphérique electrospray (ESI), d'un premier analyseur de masse de type piège à ion linéaire (LIT), d'une ligne de transfert conduisant les ions du premier analyseur jusqu'au second qui est la cellule à résonance cyclotronique ionique (ICR) (Figure 111). La cellule ICR se trouve au centre d'un aimant supraconducteur de 7 Tesla.

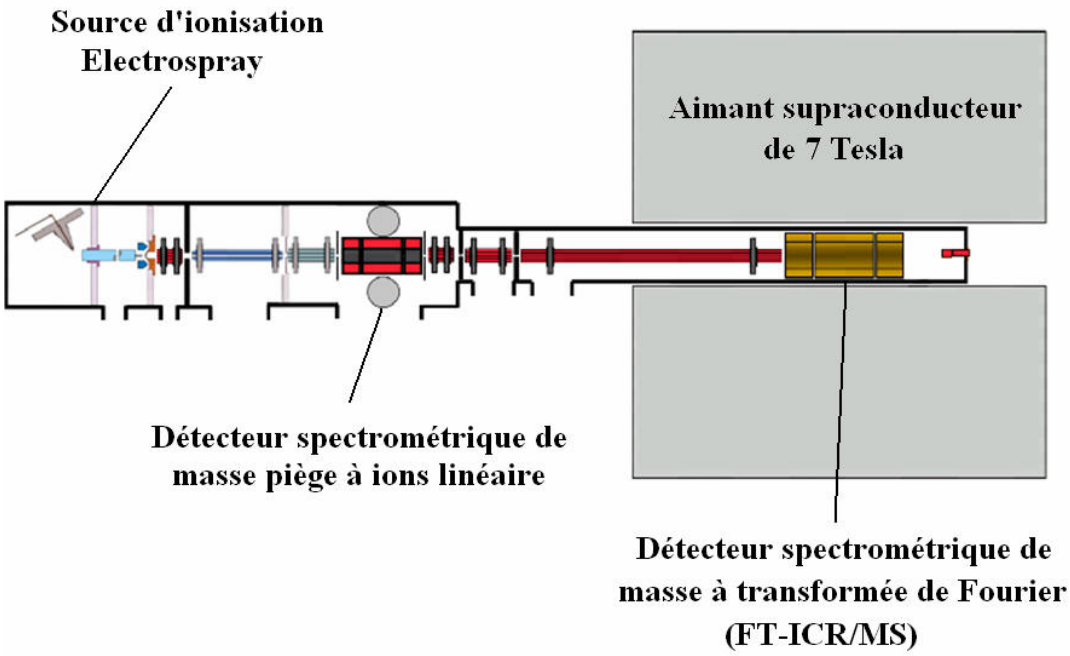


Figure 111 : Schéma du spectromètre de masse FT-ICR à ionisation ESI

I.2 Principes de la méthode

- **Ionisation par electrospray (ESI)**

Le principe de l'ionisation par electrospray est schématisé dans la Figure 112. La source ESI permet l'ionisation de molécules qui se trouvent en solution. Par l'action d'une tension électrique de quelques milliers de volt et d'un gaz (N_2), la solution est pulvérisée sous

forme d'aérosol. Ainsi, les composés qui étaient en solution se retrouvent dans des gouttelettes chargées. Un phénomène de désolvatation entraîne, lorsque cela est possible, un transfert de charge sur les composés, ce qui a pour effet de les ioniser. Les ions sont ensuite analysés dans le spectromètre de masse. L'ESI est une méthode d'ionisation dite « douce » car elle permet généralement de ioniser les composés sans les fragmenter (Cech and Enke, 2002; Vestal, 2001). Ainsi, les composés chimiques sont principalement détectés sous la forme d'ions quasi-moléculaires. Les ions peuvent être une ou plusieurs fois chargés en fonction du nombre de sites disponibles sur la molécule. L'ESI peut se faire soit en mode positif, soit en mode négatif, les structures chimiques des composés étant plus ou moins sensibles à l'ionisation par des charges positives ou négatives en fonction des groupements chimiques présents sur la molécule. Ainsi, l'ionisation d'un composé se fait avec un certain rendement fortement dépendant de la molécule considérée.

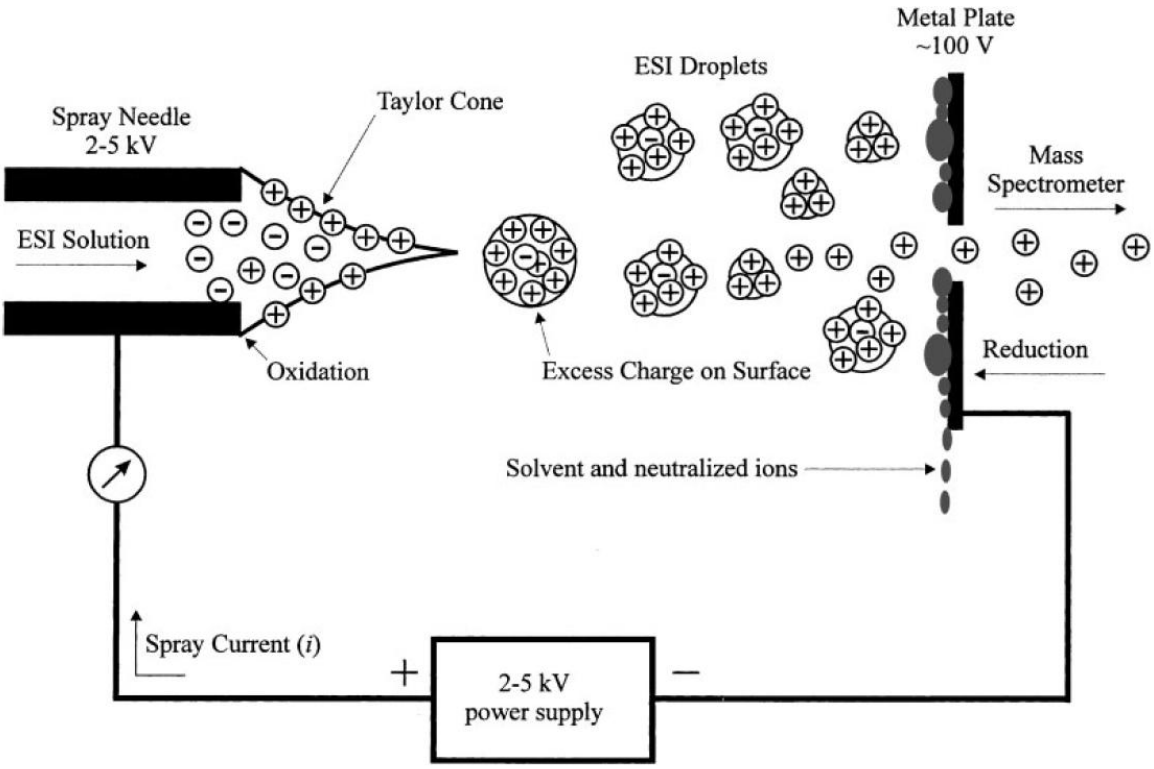


Figure 112 : Principe de l'ionisation electrospray positive (ESI^+) (Cech and Enke, 2002)

Le mode d'ionisation par ESI est particulièrement adapté à la caractérisation des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses de par les solvants utilisés et la nature chimique des composés. Les solvants d'intérêts doivent être volatils et donneurs de protons. Ainsi, l'eau et le méthanol sont des solvants bien adaptés à ce mode d'ionisation. Ces solvants permettent aussi la solubilisation d'une fraction importante des produits de conversion. L'ESI ionise généralement avec succès les composés polaires qui comportent un ou plusieurs hétéroatomes. Ainsi, les produits de conversion des lignocelluloses qui sont des composés oxygénés sont ionisables par ESI. De plus, l'ionisation se faisant à pression atmosphérique et à température ambiante, elle est adaptée aux composés non volatils et thermolabiles. La méthode de spectrométrie de masse par ionisation ESI est donc complémentaire à la méthode GC qui n'est pas adaptée à la caractérisation des composés non volatils et thermosensibles.

- **Analyseur de masse piège à ions linéaire (LIT)**

Les pièges à ions sont des dispositifs qui permettent de stocker, sélectionner et détecter des particules chargées (Douglas et al., 2005). Le piège à ions linéaire (LIT) se compose d'un volume délimité par des électrodes servant de zone de confinement des ions. Les ions entrent dans le piège à ions par une lentille. Une radiofréquence est appliquée aux électrodes, et lorsqu'elle est adaptée aux propriétés des ions, elle va leur donner un mouvement stable de circulation fermée. De cette manière, les ions vont rester confinés dans l'espace central. Ensuite, l'éjection sélective des ions de différents rapports m/z vers le détecteur permet l'enregistrement du spectre de masse.

Sous l'action des électrodes, les ions piégés dans le piège à ions peuvent être triés pour ne conserver dans le piège uniquement que les ions de rapports m/z donnés. Dans ce cas, le LIT sert à sélectionner des ions et joue le rôle de filtre à ions. D'autre part, les électrodes peuvent augmenter l'énergie interne des ions et ainsi entraîner leur fragmentation. De plus, les ions peuvent être éjectés du piège à ion par une seconde lentille et être collectés dans un autre détecteur, en l'occurrence le spectromètre FT-ICR/MS dans le cas de l'appareillage utilisé. Ainsi, le LIT peut avoir différentes fonctionnalités, notamment la sélection et l'étude structurale de certains ions par spectrométrie de masse multidimensionnelle. La spectrométrie de masse en tandem MS-MS (MS^2) consiste à sélectionner un ion, appelé ion parent, à le fragmenter, puis à effectuer la détection des ions fragments, aussi appelé ions fils. Le piège à ions a l'avantage de réaliser ces trois opérations dans le même espace. Ainsi, un ion peut être sélectionné à un rapport m/z donné, puis par application d'une radiofréquence correspondant à sa fréquence de résonance, il va avoir une excitation vibrationnelle ce qui va lui apporte un gain d'énergie interne et donc entraîner sa fragmentation par collision avec le gaz de confinement (He). Les fragments ionisés se retrouvent donc piégés à leur tour dans le LIT. Ainsi, l'obtention d'ions de générations supérieures est possible par simple renouvellement du processus de sélection d'un des ions, de sa fragmentation et de la détection de ses fragments. Dans ce cas, on parle de MS^n, n étant le nombre de générations d'ions. Ce type d'étude apporte des informations structurales sur les ions du fait que les fragments soient caractéristiques de la structure moléculaire de l'ion parent.

- **Analyseur de masse à transformée de Fourier**

Le principe de la spectrométrie de masse à transformée de Fourier est basé sur la mesure des fréquences de résonance des ions dans un piège ionique placé au sein d'un fort champ magnétique (Figure 113) (Dienes et al., 1996; Marshall et al., 1998). Ce piège ionique est une cellule à résonance cyclotronique d'ion (ICR). Dans la cellule ICR, un champ magnétostatique excite les ions et les soumet à un mouvement complexe de rotation, dit cyclotronique, spécifique pour un ion donné à son rapport masse sur charge (m/z). La résonance cyclotronique est atteinte dans la cellule lorsque tous les ions de même m/z ont un mouvement d'ensemble cohérent. Le mouvement cohérent de l'ensemble des ions contenus dans la cellule est à l'origine de courants induits qui sont mesurés par le détecteur. Le retraitement du signal détecté par transformée de Fourier permet d'aboutir au spectre de masse en rapports m/z. Le principe de cet analyseur lui confère une très grande résolution et une très forte précision sur la mesure des rapports m/z.

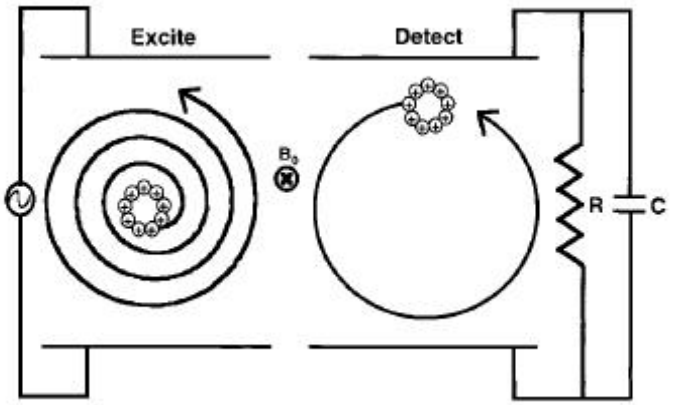


Figure 113 : Schéma de principe de la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique (Marshall et al., 1998)

Le rôle d'un spectromètre de masse est de mesurer la masse d'un composé *via* une étape d'ionisation. La masse exacte d'un ion est spécifique à sa composition élémentaire car les différents éléments qui constituent un composé ont tous des masses qui ne sont pas entières. Cependant, la mesure de masses par spectrométrie de masse se fait difficilement avec précision. Les appareils de mesure à basse résolution ne permettent généralement que de déterminer la valeur entière la plus proche de la masse exacte d'un ion. Cette mesure est appelée la masse nominale du composé. Deux composés ayant la même masse nominale sont dits isobariques. Deux composés isobariques n'ont pas forcément la même composition élémentaire car des associations d'éléments différents peuvent aboutir à la même masse nominale. La masse nominale ne permet donc pas de déterminer avec certitude la composition élémentaire d'un ion. Ainsi, une composition élémentaire ne peut se déduire qu'à partir de la détermination de la masse exacte d'un ion précise et juste.

La haute résolution du spectromètre de masse FT-ICR lui confère la capacité de mesurer les m/z des ions avec une incertitude de l'ordre de la centaine de ppm soit une erreur relative de l'ordre du ppm pour des rapports m/z de plusieurs centaines de Th. Ainsi, lorsque l'appareil est correctement calibré, les rapports m/z sont mesurés avec une exactitude au dixième de millièmes près. Cette exactitude de mesure permet de déduire la composition élémentaire d'un ion avec une probabilité très importante voire une certitude pour les ions détectés à des rapports m/z de l'ordre de plusieurs centaines de Th et comportant peu d'éléments différents. Ainsi, en supposant les différents éléments qui composent un ion, la mesure de masse exacte par le FT-ICR/MS peut permettre de déterminer sa formule brute.

La résolution d'un instrument de mesure est sa capacité à distinguer entre eux deux signaux voisins. En spectrométrie de masse, la résolution est liée à la finesse des pics. La résolution du spectromètre de masse FT-ICR utilisé pour cette étude est supérieure à 100000. Cette haute résolution rend possible la distinction d'ions isobariques pour des valeurs de rapports m/z inférieures à 2000 Th. Ainsi, les spectres de masse obtenus pour des m/z inférieures à 2000 Th ont une grande capacité de pics, chacun des pics provenant d'un seul ion. Les spectres de masse FT-ICR permettent donc de distinguer individuellement les ions contrairement aux spectromètres de masse moins résolutifs qui font apparaître des amas d'ions. Par conséquent, ce spectromètre de masse est adapté à la caractérisation de mélanges complexes sans séparation préalable des composés.

De manière à estimer si l'identification juste de la formule brute d'un ion est fortement probable, deux vérifications doivent être réalisées. D'une part, l'étude des massifs isotopiques de l'ion permet de vérifier le nombre de charges présentes sur l'ion ainsi que la nature et les proportions des différents éléments qui le composent. De plus, la valeur mesurée de la masse exacte de l'ion peut être comparée à la valeur théorique de la formule brute supposée *via* le critère de vérification défini dans l'Équation 21.

Équation 21 : $$erreur(ppm) = 10^6 \cdot \frac{masse\ exacte\ mesurée - masse\ exacte\ réelle}{masse\ exacte\ réelle}$$

Il a été montré que lorsque l'erreur d'identification est de l'ordre du ppm, la formule brute déterminée supposée a une probabilité très importante de correspondre à la formule brute de l'ion qui est à l'origine du pic sur le spectromètre de masse (Marshall et *al.*, 1998). Ainsi, les formules brutes déterminées par ESI^+-FT-ICR/MS avec une erreur de l'ordre du ppm peuvent être considérées comme identifiées. Par conséquent, le FT-ICR/MS est un détecteur très pertinent pour une étude de réactivité car il permet de déterminer à la fois la masse et la composition élémentaire des composés détectés.

I.3 Caractérisation ESI-FT-ICR/MS d'un mélange modèle des produits de conversion

Parmi les composés qui ont été identifiés par GC dans les produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses, 17 composés commerciaux ont été sélectionnés pour réaliser une solution modèle des produits de conversion. Les composés se trouvent en solution aqueuse à la concentration d'environ 0,02 g/L. Cette solution modèle a été utilisée pour mettre au point les conditions d'analyses par ESI-FT-ICR/MS. Les échelles de réponse des 17 produits modèles en ESI modes positif et négatif sont présentées dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Échelle de réponse des produits modèles de conversion hydrothermale par ESI-FT-ICR/MS en modes positif et négatif

Nom	Formule brute	Masse molaire	ESI^+	ESI^-
Acide Acétique	$C_2H_4O_2$	60	n.d.	n.d.
2-Butanol	$C_4H_{10}O$	74	n.d.	n.d.
α-Butyrolactone	$C_4H_6O_2$	86	+	n.d.
Furfural	$C_5H_4O_2$	96	+	+
3-Méthyl-2-cyclopentèn-1-one	C_6H_8O	96	++	n.d.
Angelica Lactone	$C_5H_6O_2$	98	+	n.d.
Pyrocatéchol	$C_6H_6O_2$	110	+	+
5-Méthylfurfural	$C_6H_6O_2$	110	+	+
Acide Lévulinique	$C_5H_8O_3$	116	+++	n.d.
2,5-hexanedione	$C_6H_{10}O_2$	114	+++	n.d.
Phényléthanol	$C_8H_{10}O$	122	n.d.	n.d.
1,2,4-benzènetriol	$C_6H_6O_3$	126	+	+
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	+++	+++
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	180	+++	+++
4-Hydroxydiphényl-méthane	$C_{13}H_{12}O$	184	+	++
2,2-biphénol	$C_{12}H_{10}O_2$	186	+	+++
Monobenzone	$C_{13}H_{12}O_2$	200	+	++

n.d. : non détectable

Les résultats montrent que malgré des concentrations similaires, les composés ont des réponses différentes. La plupart des composés sont détectés au moins par un des deux modes d'ionisation. Les composés qui ne sont pas détectés sont l'acide acétique, le 2-butanol et le phényléthanol. L'ESI-FT-ICR/MS ne permettant pas de caractériser les composés de masses moléculaires trop faibles du fait de leur grande volatilité, l'acide acétique et le 2-butanol ne sont probablement pas détectés du fait de leurs faibles masses moléculaires. Le cas du phényléthanol est plus difficile à expliquer.

Certains composés ont un mode d'ionisation préférentiel par ESI, les dimères phénoliques (biphénol et monobenzone) répondant par exemple mieux en mode négatif. Cependant, certains composés répondent en mode positif mais pas en mode négatif, l'inverse n'étant pas observé. Ainsi, l'utilisation du mode positif permet de détecter globalement plus de composés que dans le mode négatif. L'ESI$^+$ a donc été sélectionné pour la méthode de caractérisation des produits de conversion des lignocelluloses de manière à caractériser une part plus importante de composés. A titre d'exemple, le spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS du mélange modèle est présenté sur la Figure 114. Le nom du composé à l'origine de l'ion, la masse mesurée, la formule brute et l'erreur d'identification en ppm sont donnés pour les principaux pics.

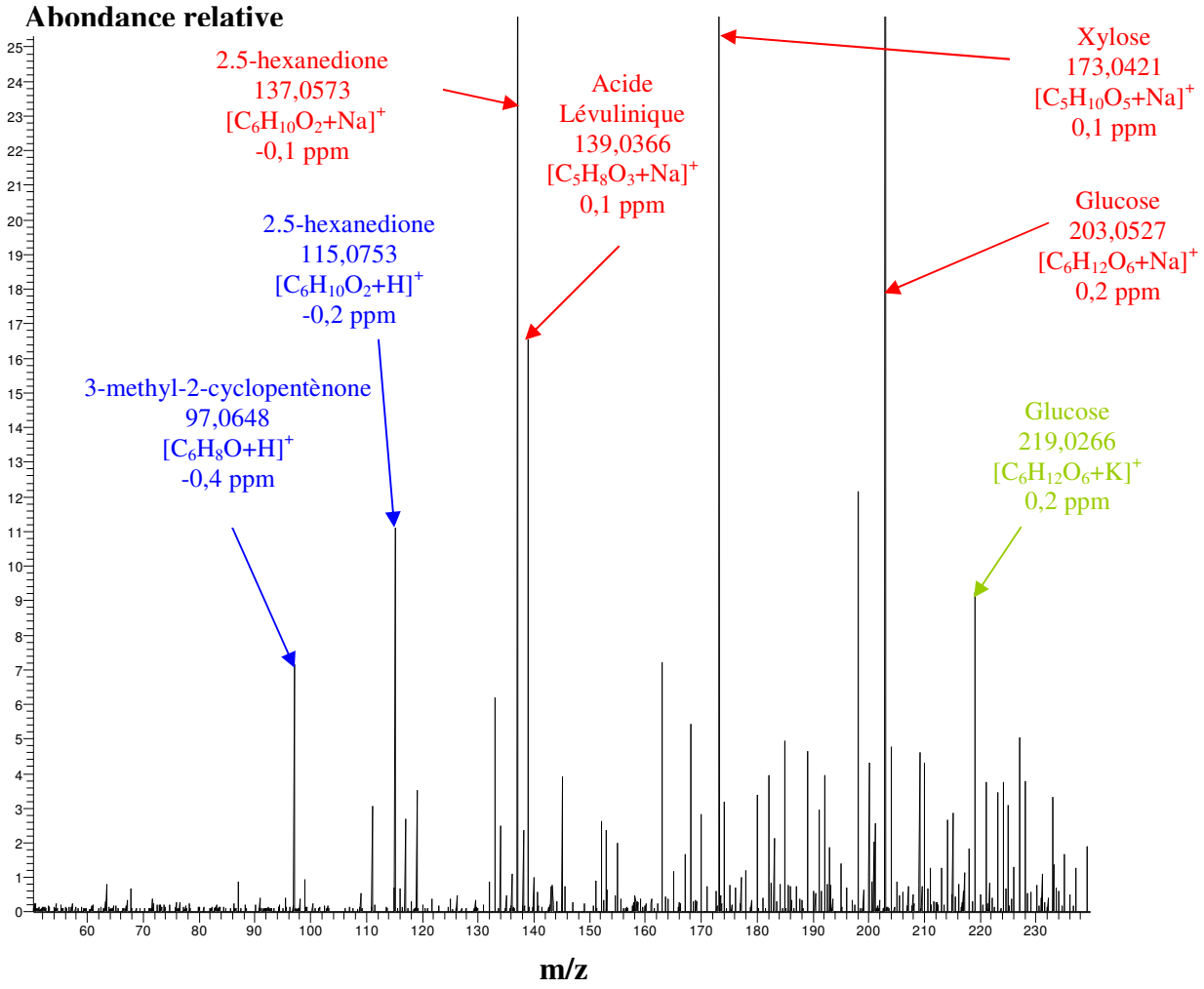


Figure 114 : Spectre de masse ESI$^+$-FT-ICR/MS d'un mélange modèle des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses

La détection des composés se faisant *via* une étape d'ionisation très sensible à la nature chimique, les intensités relatives des pics ne traduisent pas forcément les proportions relatives entre les composés. Ne pouvant pas déterminer pour tous les composés leur taux d'ionisation, la méthode analytique utilisée ne permet donc pas d'apporter des informations quantitatives sur les composés en solution. Le FT-ICR/MS ayant une sensibilité importante, certains composés à l'état de traces qui s'ionisent avec un fort taux d'ionisation peuvent ainsi être détectés sur le spectre de masse sous la forme de pics d'intensité élevée.

I.4 Conclusion sur la méthode de caractérisation par ESI^+-FT-ICR/MS

La grande précision de mesure des m/z possible grâce à la haute résolution du FT-ICR/MS lui confère la capacité de déterminer la composition élémentaire des ions constituant un spectre de masse avec une forte certitude. La méthode analytique développée dans cette thèse donne donc accès aux masses moléculaires et aux formules brutes des produits de conversion hydrothermale des lignocelluloses sans séparation préalable des composés en mélange.

Toutefois, les facteurs de réponse des ions détectés sont très différents, même pour des composés appartenant à la même famille chimique. Par conséquent, l'intensité d'un pic ne traduit pas son abondance relative par rapport à un autre ion. Cette méthode n'apporte donc pas d'information quantitative sauf si un étalonnage spécifique de chaque composé est fait. Cependant, un tel étalonnage n'est pas envisageable dans notre cas au vu du nombre très important de composés en solution.

II Chromatographie en phase gaz (GC)

II.1 Identification des analytes par GC-MS

Le spectromètre de masse utilisé en couplage avec le chromatographe met en œuvre un mode d'ionisation par impact électronique (EI) et un analyseur du type quadrupôle. La source d'ionisation du spectromètre de masse a pour but de former des ions à partir des molécules qui proviennent du chromatographe. Le principe de l'ionisation par EI est basé sur l'émission d'électrons *via* un filament qui sont accélérés par une différence de potentiel en direction des molécules qui proviennent du chromatographe. Les électrons d'énergie cinétique suffisante vont rencontrer ces composés et leur arracher un électron. Suite à cette ionisation, les ions radicalaires peuvent se fragmenter en plusieurs ions si l'énergie de l'électron est suffisante. Les fragments ionisés sont ensuite détectés suivant leur rapport masse sur charge (m/z) par l'analyseur quadrupôle. Une molécule se fragmentant selon son énergie interne, les différents ions formés au cours de la fragmentation de l'ion radicalaire sont caractéristiques de la structure moléculaire initiale. Le spectre de masse obtenu pour une molécule donnée est donc caractéristique de la structure chimique de celle-ci qui est identifiée par comparaison du spectre de masse obtenu avec ceux d'une base de données de spectres de masse obtenus dans les mêmes conditions d'ionisation.

L'énergie du faisceau électronique de la source d'ionisation EI utilisée est de 70 eV, ce qui est la valeur communément utilisée en GC-MS. Les spectres de masses obtenus pour les différents analytes de la méthode GC ont été comparés à ceux de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology) (version 2.0 1998). La correspondance entre deux spectres de masse permet de déterminer la structure chimique d'un analyte. Cependant, la banque de données ne contenant pas le spectre de masse de tous les composés chimiques et certains composés comme les isomères ayant des spectres de masses similaires, l'identification des analytes peut être erronée. De ce fait, l'identifier des analytes a nécessité une bonne correspondance entre le spectre de masse de l'analyte et celui de la banque de données. Les critères qui ont été utilisés sont la présence des ions caractéristiques et des valeurs importantes des critères de comparaison entre le spectre de masse obtenu et les spectres de masses de la base de données (Facteur de similarité, Facteur de similarité inverse et Facteur de probabilité). Lorsque ces critères ont été respectés, les analytes ont été considérés comme identifiés. Pour les composés considérés identifiés, présents en quantités importantes et disponibles commercialement en qualité pure, une faible quantité de composé pur a été ajoutée à l'échantillon étudié pour valider sa présence à l'aide de son temps de rétention. Au cours de cette étude, 82 analytes ont ainsi été identifiés par ajout dosé. Dans le cas où le composé n'est pas disponible dans le commerce, l'analyte a été considéré comme identifiée lorsqu'un seul spectre de masse correspond au spectre de masse de l'analyte. Lorsque plusieurs structures chimiques sont plausibles, un analyte a été considéré comme identifié lorsque sa structure a pu être validée par son ordre d'élution par rapport aux autres analytes identifiés. Les analytes qui n'ont pas pu être identifiés par cette procédure avec une probabilité suffisante sont regroupés dans le terme « analytes inconnus ».

II.2 Quantification des analytes par GC-FID

La quantification des analytes nécessite une méthode d'étalonnage. La grande densité de pics chromatographiques rend l'ajout d'étalon interne délicat. C'est pourquoi une méthode d'étalonnage externe a été choisie pour cette méthode GC. Le nombre important d'analytes ne permet pas de tous les quantifier individuellement. Ainsi, une méthode de normalisation interne par détermination des coefficients de réponse relatifs a été mise en place.

Un critère a été établi pour déterminer les pics chromatographiques quantifiables. Les analytes ont été quantifiés lorsque leur aire est supérieure à 0,004 % de l'aire totale des pics du chromatogramme.

- **Coefficients de réponse**

De par la grande diversité de fonctions chimiques et de masses moléculaires, les composés présents dans les effluents de conversion des lignocelluloses ont des coefficients de réponse en GC-FID différents les uns des autres (Katritzky et *al.*, 1994). Au vu du grand nombre de pics des chromatogrammes, un étalonnage particulier pour tous les analytes n'a pas pu être réalisé. L'étalonnage a été réalisé avec un ensemble de 23 composés appartenant aux différentes familles chimiques identifiées dans les chromatogrammes des échantillons provenant de la conversion des lignocelluloses (acides carboxyliques, hydroxycarbonyles linéaires à 2-6C, carbonyles cycliques à 4-9C, lactones, furanes et benzènes substitués par des fonctions oxygénées). Les différentes valeurs de coefficients de réponse obtenues pour les étalons montrent une variation pour les composés de différentes familles chimiques mais aussi pour des composés appartenant à la même famille chimique. La plus grande disparité entre les

coefficients de réponse s'observe pour les acides carboxyliques alors qu'au sein des autres familles chimiques les disparités sont relativement faibles. Dans le cas des échantillons de conversion hydrothermale des lignocelluloses, les coefficients de réponse ne peuvent pas être déterminés pour l'ensemble des analytes et doivent donc être estimés. Il a été montré que le coefficient de réponse d'un composé dans le détecteur FID dépend principalement de la nature de ses fonctions chimiques et de sa composition élémentaire en carbone et en hétéroatomes (Katritzky et al., 1994). Cependant, il existe un manque important de données dans la littérature pour l'établissement de corrélations mathématiques permettant de prédire les coefficients de réponse d'un composé dans le cas des espèces oxygénées. Les corrélations disponibles font souvent appel à des propriétés physico-chimiques complexes comme les énergies de liaison qui ne sont souvent pas toutes disponibles. Ainsi, aucune corrélation permettant d'estimer les coefficients de réponse des différents analytes n'a pu être déterminée d'après la littérature.

Le choix a donc été fait le choix de considérer les coefficients de réponse identiques pour les composés d'une même famille chimique sauf dans le cas des acides carboxyliques. Une étude approfondie des coefficients de réponse de nombreux autres étalons serait nécessaire pour perfectionner la méthode.

La méthode GC-FID a été testée dans le but d'estimer sa linéarité, ses limites de détection et de quantification, sa répétabilité ainsi que sa reproductibilité de la méthode. La composition des échantillons de conversion hydrothermale des lignocelluloses évoluant dans le temps en 2-3 heures (Annexe n°III), cette étude a été réalisée à l'aide du mélange étalon.

II.2.a Linéarité de la méthode GC-FID

La linéarité est l'aptitude d'une méthode analytique à fournir des résultats proportionnels à la quantité du composé à doser dans l'échantillon. Cette proportionnalité s'exprime au travers d'une expression mathématique linéaire donnée. L'étude de la linéarité de la méthode GC-FID a été réalisée par détermination des coefficients de régression r^2 des corrélations linéaires reliant les aires des pics chromatographiques aux concentrations massiques de chacun des composés étalons. Sauf pour l'acide lévulinique, les droites d'étalonnage ont des coefficients de corrélation proche du critère de linéarité. Le coefficient de corrélation de l'acide lévulinique montre un manque de linéarité pour ce composé.

Cependant, l'ensemble des coefficients de régression étant globalement supérieures à 0,99, la proportionnalité entre la concentration des composés et la réponse du détecteur FID peut être considérée comme acceptable pour l'ensemble des étalons. Ainsi, la méthode GC-FID a été considérée comme linéaire pour tous les analytes qui se trouvent dans des concentrations proches du domaine de concentrations compris entre 40 et 350 ppm m/m**.** Par conséquent, la quantification des différents analytes contenus dans les échantillons de conversion hydrothermale des lignocelluloses est réalisée à l'aide des coefficients de réponse conservés identiques quelle que soit la concentration de l'analyte.

II.2.b Limites de détection et de quantification

La limite de détection (LD) est la plus petite teneur en analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode. La limite de

quantification (LQ) est la plus petite teneur en analyte pouvant être quantifiée avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

Les limites de détection et de quantification ont été estimées par détermination du rapport signal sur bruit *via* une approche graphique (Courtiade, 2002). Les résultats obtenus ont été calculés à partir du mélange étalon à 350 ppm m/m et sont répertoriés dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Limites de détection et de quantification des composés du mélange étalon

Famille chimique	Nom chimique	LDmax (ppm m/m)	LQmax (ppm m/m)
Acides carboxyliques	Acide Butanoïque	115	383
	Acide Lévulinique	30	100
Hydroxycarbonyles linéaire à 2-6C	2-Butanol	4	14
	2-Heptanone[1]	3	10
Carbonyles cycliques à 4-9C	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	5	16
Lactones	α-Butyrolactone	2	8
	Angelica Lactone	3	10
Furanes	Furfural	3	10
Benzènes substitués par des fonctions oxygénées	Phénol	2	5
	Phénylethanol	1	4
	Pyrocatéchol	1	4
	4-hydroxydiphenylmethane	3	11
	4-benzylresorcinol	1	5

[1] considéré comme un hydroxycarbonyle linéaire à 2-6C bien qu'il comporte 7C

Les composés chimiques ne répondant pas de la même manière, les LD et LQ différent les unes des autres. Comme dans le cas des coefficients de réponse, une importante différence peut s'observer pour les LD et LQ des acides carboxyliques et celles des autres familles chimiques. Il apparaît que les LQ sont de quelques ppm m/m sauf pour les acides carboxyliques. Ainsi, les acides carboxyliques ne sont pas quantifiables à l'état de traces alors que la LQ des autres analytes peut être considérée comme plus basse que les concentrations pour lesquelles sont détectés les principaux analytes dans les effluents de conversion.

II.2.c Fidélité de la méthode: répétabilité et reproductibilité dans le temps

La fidélité apprécie l'étroitesse d'accord entre deux résultats indépendants obtenus dans des conditions données. Elle s'estime par des études de répétabilité et de reproductibilité.

La répétabilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages de même mesurande qui ont été en totalité successivement effectués dans les mêmes conditions de mesure. Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité et elles comprennent le même mode opératoire, le même opérateur, le même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions, le même lieu et une répétition sur une courte période de temps.

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages de même mesurande qui ont été en totalité successivement effectués par plusieurs opérateurs, plusieurs instruments de mesure utilisés dans les mêmes conditions, divers lieux, répétition sur une longue période de temps.

La répétabilité et la reproductibilité peuvent s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats et peuvent être considérées comme acceptables si les coefficients de variation (CV) définis par l'Équation 22 sont inférieurs à 20% (Courtiade, 2002).

Équation 22 : $$CV(\%) = \frac{\sigma}{\mu} \times 100$$

Où σ est l'écart type de la population et μ la moyenne de la population

L'étude de répétabilité a été effectuée par 10 essais réalisés dans des conditions identiques du mélange étalon à la concentration de 350 ppm m/m sur une durée de 2 jours. L'étude de reproductibilité a été effectuée avec 10 essais effectués sur 15 jours d'intervalle réalisés par le même expérimentateur, dans le même laboratoire et dans des conditions identiques du mélange étalons aux concentrations de 350 ppm m/m. Ainsi, cette étude de reproductibilité n'est pas une étude de reproductibilité à proprement parlé mais une étude dont le but est de vérifier la reproductibilité des mesures au cours du temps. Ainsi, elle sera nommée étude de reproductibilité dans le temps.

Les études de répétabilité et de reproductibilité permettent d'estimer un intervalle de confiance (IC) à 95% sur les concentrations. Cependant, la reproductibilité n'ayant pas été réalisée dans différents laboratoires, elle n'a pas été prise en compte dans l'estimation de l'indice de confiance. De plus, l'estimation de l'intervalle de confiance ne prenant pas en compte les incertitudes dues à l'opérateur telles que les incertitudes de pesée et de prélèvement, la valeur de l'intervalle de confiance est préférablement doublée. Ainsi, le calcul de l'intervalle de confiance relatif a été défini d'après l'Équation 23.

Équation 23 : $$IC\ relatif(\%) = 100 \cdot \frac{2 \cdot \left(\frac{2{,}8 \cdot \sigma}{\sqrt{2 \cdot n}} \right)}{350}$$

Où σ est l'écart type de la population de l'étude de répétabilité et n est le nombre d'échantillons de la population. Les résultats issus de l'étude de répétabilité et reproductibilité dans le temps sont présentés dans le Tableau 38.

Tableau 38 : Etudes de répétabilité et reproductibilité de la méthode de quantification GC-FID

Famille chimique	Nom chimique	CV (%) répétabilité	CV (%) reproductibilité dans le temps	IC relatif (%)	ε (%)
Acides carboxyliques	Acide Butanoïque	7,5	7,5	3,1	8,4
	Acide Lévulinique	20,6	20,6	4,0	0,4
Hydroxycarbonyles linéaire à 2-6C	2-Butanol	4,4	4,3	1,1	3,5
	2-Heptanone[1]	6,8	6,7	4,5	8,2
Carbonyles cycliques à 4-9C	3-méthyl-2-cyclopenten-1-one	4,6	4,5	1,7	4,9
Lactones	α-Butyrolactone	9,9	9,9	3,3	11,4
	Angelica Lactone	6,2	6,1	0,6	2,2
Furanes	Furfural	3,2	3,1	1,0	3,5
Benzènes substitués	Phénol	3,3	3,2	1,6	5,5

Famille chimique	Nom chimique	CV (%) répétabilité	CV (%) reproductibilité dans le temps	IC relatif (%)	ε (%)
par des fonctions oxygénées	Phénylethanol	2,9	2,8	1,1	3,2
	Pyrocatéchol	12,3	12,3	2,7	3,4
	4-hydroxy-diphenylmethane	4,3	4,3	1,2	-7,5
	4-benzylresorcinol	13,7	13,7	1,3	-8,5

CV : Coefficient de variation
IC : Indice de confiance
ε : Erreur

Les coefficients de variation sont pour l'ensemble des étalons inférieurs ou égaux au critère de vérification de 20 % ce qui montre que la méthode peut être considérée comme répétable et reproductible dans le temps (15 jours). La valeur la plus importante correspond encore une fois à l'acide lévulinique. Les coefficients de variation de l'étude de reproductibilité dans le temps sont sensiblement identiques à ceux de l'étude de répétabilité, ce qui montre que les variations des mesures proviennent principalement de la répétabilité et non pas de la reproductibilité dans le temps. Ainsi, cette observation conforte le choix de ne pas faire intervenir la reproductibilité dans le temps dans le calcul de l'indice de confiance. Les intervalles de confiance relatifs sont tous inférieurs à 5%, ce qui montre la bonne fiabilité des résultats obtenus par une seule analyse réalisée sur le mélange étalon avec cette méthode GC. Ainsi, le nombre d'échantillons étudiés au cours de ce travail de thèse étant très important et le temps d'analyse long (plus de 4 heures), ces résultats ont appuyé le choix de ne pas multiplier les analyses GC d'un même échantillon.

II.2.d Justesse de la méthode

La justesse apprécie l'étroitesse d'accord entre la valeur moyenne des mesures de larges séries de résultats et la valeur de référence. L'écart éventuellement constaté constitue le biais de la méthode.

La justesse de la méthode GC développée au cours de cette thèse a été estimée d'après le calcul de l'erreur ε défini dans l'Équation 24. Une méthode peut être considérée conne non biaisée lorsque la valeur absolue de son erreur est inférieure à 30% (Courtiade, 2002).

Équation 24 : $$\varepsilon(\%) = 100 \cdot \frac{\mu - C}{C}$$

Où μ est la moyenne des concentrations obtenues au cours de l'étude de répétabilité et C la concentration réelle de l'étalon dans l'échantillon. Les résultats sont présentés dans le Tableau 38 et montrent que, selon ce critère, pour tous les étalons, la méthode n'est pas biaisée.

II.3 Conclusion sur la méthode GC

Une méthode GC-FID a été développée pour l'identification et la quantification par FID des produits en solution dans les effluents de conversion hydrothermale de lignocelluloses. Cette méthode est adaptée à la caractérisation de composés oxygénés en solution aqueuse ou solubilisés dans un solvant organique volatil comme le méthanol.

Cependant, cette méthode se limite uniquement à la caractérisation des composés qui sont éluables dans les conditions d'analyses de la méthode. Ces composés sont appelés les analytes de la méthode. La méthode ne permet la quantification que des analytes qui ont été au préalable identifiés par GC-MS. L'identification et la quantification des analytes connus se fait automatiquement par traitement des chromatogrammes par le logiciel Carburane®.

La quantification est réalisée *via* un étalonnage externe et une méthode de normalisation interne à l'aide de coefficients de réponse moyens par famille chimique sauf pour les acides carboxyliques. Les études réalisées avec un mélange comportant différents composés représentant l'ensemble des familles chimiques identifiées dans les échantillons de conversion ont montré que cette méthode GC pouvait être considérée comme acceptable en termes de linéarité, sensibilité, répétabilité, reproductibilité dans le temps et justesse pour un domaine compris entre 190 et 350 ppm m/m.

III Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) se réalise en phase liquide et repose sur un principe de séparation des molécules en fonction de leur volume hydrodynamique (Barth et al., 1994). Elle permet d'estimer une distribution des volumes hydrodynamiques d'un mélange polydisperse. Le principe de séparation de cette technique est principalement basé sur la faculté d'un composé de volume hydrodynamique donné à traverser un gel présentant des pores de différentes tailles. Pour que la séparation soit efficace, les pores doivent être de taille équivalente aux composés à séparer. Les composés passant les obstacles d'autant plus facilement qu'ils sont petits, les molécules ayant un plus petit volume hydrodynamique que les tailles de pores vont éluer à travers le gel alors que la perméation des entités plus grosses ne sera pas possible. Ainsi, les molécules de trop grande taille seront exclues du gel pour éluer de la colonne sans obstacle. Il en résulte une élution plus rapide pour les molécules de plus grand volume hydrodynamique.

Les colonnes de SEC permettent de disposer d'une gamme de tailles de pores étendues. Ainsi, l'élution des composés en solution est graduelle en fonction de leur volume hydrodynamique, l'ordre d'élution des composés étant inversement proportionnel à leur volume hydrodynamique. En sortie de colonne, l'utilisation d'un détecteur permet, pour un temps d'élution donné, de quantifier des composés de volume hydrodynamique semblable. Ainsi, au cours de l'élution d'un mélange polydisperse en volume hydrodynamique, une distribution peut être estimée au cours du temps.

Cependant, le volume hydrodynamique d'un composé va dépendre de plusieurs facteurs dont sa masse moléculaire mais aussi de sa nature chimique et de celle du solvant dans le quel il est solubilisé. Ainsi, la masse moléculaire d'un composé ne peut pas se déduire directement du chromatogramme SEC. Une étape détalonnage est donc nécessaire au préalable pour estimer une masse moléculaire en fonction du temps de rétention. Ainsi, l'étalonnage permet de relier le temps de rétention d'un étalon à sa masse moléculaire. Cependant, le volume hydrodynamique d'un étalon diffère de celui d'un composé chimiquement différent même s'ils ont la même masse moléculaire. Ainsi, deux composés de masses moléculaires identiques n'auront pas le même temps de rétention. Par conséquent, le temps de rétention d'un composé ne permet pas de déterminer précisément sa masse moléculaire mais seulement de l'estimer.

La Figure 115 présente les chromatogrammes des échantillons aqueux obtenus lors des conversions en mode batch à 370°C, 25 MPa pendant 30 min du bois, de la cellulose et de la lignine.

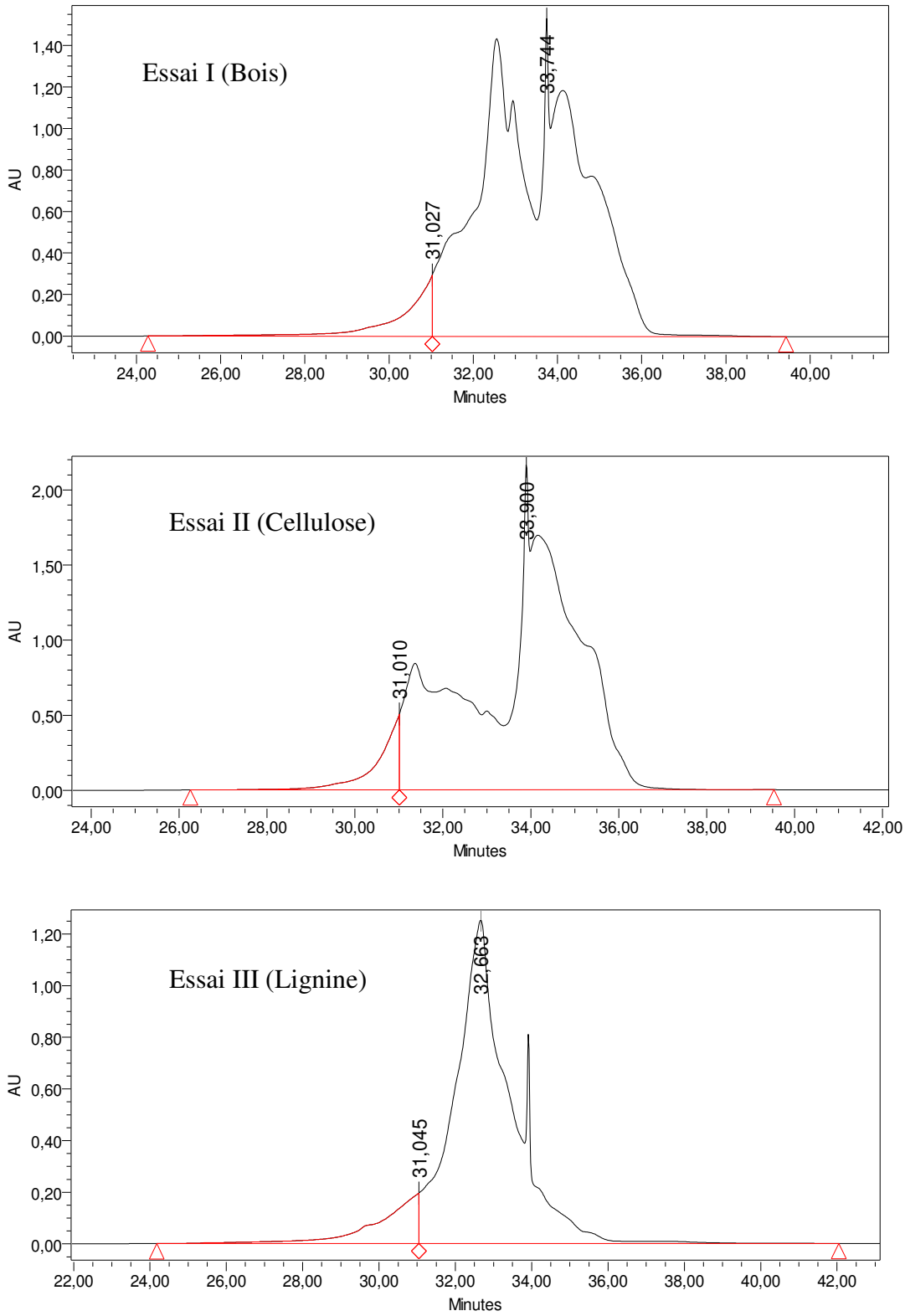


Figure 115 : Chromatogramme SEC des produits de conversion aqueux en mode batch à 370°C, 25 MPa pour un temps de séjour de 30 min.

L'allure des distributions semble dépendre de la charge convertie. Les produits de la cellulose ont une distribution bimodale avec un pic à environs 34,5 min et un autre à environs 31,5 min. Les produits de la lignine ont une distribution avec un pic principal à environs 32,5 min. Le bois qui est un composite des deux macromolécules cellulose et lignine est à l'origine de produits dont la distribution possède trois pics correspondant à ceux retrouvés pour les conversions des composés séparés. Ainsi, l'origine des produits de conversion du bois pourrait être déduite des temps de rétention.

IV Echo-MAS ^{13}C RMN

La RMN consiste à mesurer l'aimantation d'un noyau atomique (par exemple le carbone ^{13}C, le proton ^{1}H) présent dans une substance (solide ou liquide) sous l'action d'un champ magnétique et d'une onde électromagnétique excitatrice. En RMN, tous les éléments du tableau périodique ne sont pas observables. Il faut qu'ils aient un moment magnétique. C'est pourquoi le carbone 12 n'est pas détecté par RMN.

Le signal RMN obtenu est spécifique à l'élément observé, de son environnement chimique et électronique. On peut différencier les différentes structures chimiques de la substance. Par exemple par RMN du carbone 13, on identifie les groupements C quaternaires CH, CH_2, CH_3 ou encore les C-O ou C=O. De plus, l'intensité du signal enregistré est proportionnelle à la quantité de noyaux atomiques présents dans l'échantillon.

Dans un champ magnétique, les noyaux se comportent comme des petits aimants qui s'orientent dans le même sens ou dans le sens inverse du champ magnétique (selon l'axe Oz). Lorsque qu'un noyau atomique est soumis à l'action d'une onde électromagnétique, il peut absorber son énergie puis la dissiper par relaxation. La relaxation rend ce phénomène observable et permet de l'étudier. Ainsi, deux étapes se distinguent au cours d'une analyse RMN, l'excitation des noyaux atomiques par une onde électromagnétique (aussi appelé étape d'impulsion) et une étape d'acquisition au cours de la période de relaxation atomique.

L'étape d'excitation des noyaux consiste à apporter de l'énergie au système de spin nucléaire de façon à le basculer dans le plan d'observation xOy. Cela revient à modifier le vecteur d'aimantation d'un angle donné.

Au cours de la seconde étape régie par le processus de la relaxation, l'impulsion électromagnétique est arrêtée et l'aimantation du noyau retourne dans sa position d'équilibre selon l'axe Oz.

Le signal RMN correspond à la mesure du vecteur d'aimantation et au phénomène de relaxation. On obtient des spectres FID (Free Induction Decay) qui représente l'évolution dans le domaine des temps de l'aimantation. Il faut ensuite transformer le signal FID à l'aide d'une transformée de Fourier pour obtenir un spectre RMN classique dans le domaine des fréquences (ou en ppm). Le signal RMN mesuré dépend de la fréquence propre de l'élément observé (fréquence de Larmor) et des perturbations liées à son environnement physique et chimique.

Dans cette étude, les échantillons étudiés sont sous forme solide. Dans ce cas, des techniques spécifiques de RMN sont mises en place. On utilise en particulier les techniques de rotation à l'angle magique (MAS) qui permettent de limiter l'impact des interactions dipolaires

en particulier sur les spectres RMN (élargissement des raies et perte de résolution). Nous avons choisi d'utiliser la séquence Echo-MAS synchronisée avec la vitesse de rotation appliquée au carbone 13. La séquence d'écho consiste à une impulsion de 90° et une impulsion π déphasées de 90° et séparées d'un temps τ suivi de l'acquisition après ce même temps τ après la seconde impulsion. L'intérêt de cette séquence est de permettre de mesurer le signal complet de relaxation en s'affranchissant du temps mort situé entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition d'une séquence classique qui est souvent préjudiciable pour l'analyse en phase solide du fait que les signaux sont généralement très courts. La rotation à l'angle magique (MAS) permet de moyenner l'interaction dipolaire et supprime pour un noyau donné les différentes composantes anisotropes à l'origine de raies multiples pour les échantillons à l'état solide de sorte qu'une seule raie « isotropique » soit présente sur le spectre pour ce noyau.

Référence

1. **Barth H. G., Jackson C., and Boyes B. E., 1994. Size Exclusion Chromatography. Analytical Chemistry 66, 595R-620R.**

2. **Cech N. B. and Enke C. G., 2002. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. Mass Spectrometry Reviews 20, 362-387.**

3. **Courtiade M., 2002. Nano-détection du fipronil et de ses méthabolites dans des matrices agroalimentaires. Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1**

4. **Dienes T., Pastor S. J., Schürch S., Scott J. R., Yao J., Cui S., and Wilkins C. L., 1996. Fourier transform mass spectrometry-advancing years (1992-mid. 1996). Mass Spectrometry Reviews 15, 163-211.**

5. **Douglas D. J., Frank A. J., and Mao D., 2005. Linear ion traps in mass spectrometry. Mass Spectrometry Reviews 24, 1-29.**

6. **Katritzky A. R., Ignatchenko E. S., Barcock R. A., Lobanov V. S., and Karelson M., 1994. Prediction of Gas Chromatographic Retention Times and Response Factors Using a General Qualitative Structure-Property Relationships Treatment. Analytical Chemistry 66, 1799-1807.**

7. **Marshall A. G., Hendrickson C. L., and Jackson G. S., 1998. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry: A primer. Mass Spectrometry Reviews 17, 1-35.**

8. **Vestal M. L., 2001. Methods of Ion Generation. Chemical Reviews 101, 361-376.**

ANNEXE III : ÉVOLUTION DANS LE TEMPS DES ÉCHANTILLONS AQUEUX

Après conversion et fractionnement des effluents de conversion hydrothermale des lignocelluloses, la phase aqueuse est obtenue suite à une filtration avec un filtre en fibres de verre de diamètre de pores de 0,7 µm. L'aspect des phases aqueuses évolue au cours du temps même lorsqu'ils sont conservés à 4°C à l'abri de la lumière (Figure 116).

Après conversion Après 1 jour Après 6 jours Après 8 jours

Figure 116 : Evolution dans le temps à 4°C de la phase aqueuse de conversion hydrothermale du glucose (batch, 300°C, 25 MPa, 30 minutes)

La Figure 116 montre que la phase aqueuse change de couleur au cours du temps. Immédiatement après la conversion, la solution aqueuse est jaune translucide ; après quelques heures, la solution se trouble et devient de plus en plus brune au fil des jours.

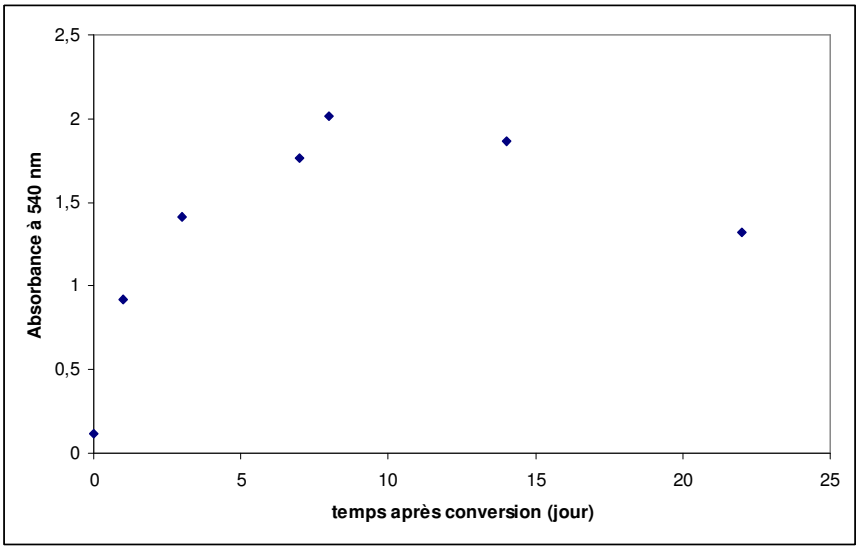


Figure 117 : Absorbance en spectroscopie UV-Visible à λ = 540 nm en fonction du temps de conservation à 4°C de la phase aqueuse de conversion hydrothermale du glucose en mode batch à 300°C, 25 MPa avec un temps de séjour de 30 min

Le suivi de l'absorbance en spectroscopie UV-Visible à 540 nm au cours du temps de conservation (Figure 117) montre une évolution avec un maximum d'absorbance. La croissance de l'absorbance peut être attribuée à la teinte de plus en plus foncée de l'échantillon. Après plusieurs semaines, un dépôt de matière précipitée se forme sur les parois et dans le fond du flacon, phénomène conduisant à un éclaircissement de la solution et donc à une décroissance de l'absorbance mesurée en UV-visible.

Après une semaine d'évolution, un échantillon de phase aqueuse de conversion du glucose en mode injection à 370°C, 25 MPa pendant 10 min, a été filtré de nouveau avec un filtre en fibres de verre de 0,7 µm de diamètre de pores. Un gâteau de filtration est obtenus dont la masse correspond à environs 0,1 %m/m de la masse de la solution ; ainsi qu'un filtrat dont l'aspect est jaune translucide comme le filtrat obtenu le jour de la conversion. Ensuite, la variation de couleur au cours du temps a aussi été observée sur le filtrat. L'ensemble des observations décrites dans cette annexe permet de montrer que de la matière organique initialement solubilisée dans la phase aqueuse a tendance à se mettre en suspension au cours du temps et à précipiter. Ce phénomène d'évolution au cours du temps a été décrit dans la littérature pour les échantillons de pyrolyse rapide (Diebold, 2000; Moens et *al.*, 2009). Cependant, il est rarement abordé pour les échantillons de conversion hydrothermale. Cette étude met en évidence l'instabilité des échantillons aqueux de conversion hydrothermale mais une étude plus poussée serait nécessaire pour étudier les espèces qui précipitent et/ou réagissent.

Références

1. Diebold J. P., **2000.** A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils, NREL, Golden, colorado

2. Moens L., Black S. K., Myers M. D., and Czernik S., **2009.** Study of the Neutralization and Stabilization of a Mixed Hardwood Bio-Oil. Energy & Fuels 23, 2695-2699.

ANNEXE IV : ESTIMATION DES INTERVALLES DE CONFIANCE DES MESURES

Le calcul d'incertitude permet d'estimer le biais d'un résultat numérique obtenu à partir de mesures expérimentales. Pour cela, des hypothèses ont dû être posées.

Il a été considéré que le biais total provient principalement de la dispersion statistique engendrée par les erreurs expérimentales ε. Les erreurs expérimentales interviennent à deux niveaux :

- au cours de la conversion en unité pilote : ε_c
- au cours de l'analyse : ε_a

Ainsi, l'erreur globale ε_{c+a} possède deux composantes : $\varepsilon_{c+a} = f(\varepsilon_a, \varepsilon_b)$

L'objectif de ce calcul d'incertitude est de quantifier l'intervalle de confiance avec une probabilité de 95% d'une grandeur y_x mesurée par un même expérimentateur au cours de m essais dans les conditions x. L'intervalle de confiance avec une probabilité de 95% est assimilée à l'erreur statistique ε_{a+b} de la mesure de la grandeur y, soit l'expression de la grandeur est donnée sous la forme de :

$$\hat{y}_x = y_x \pm \varepsilon_{c+a}$$

Contraint par la complexité expérimentale, une hypothèse forte à dû être posée. Il a été considéré que les incertitudes de mesure pouvait s'approcher par une étude de reproductibilité des essais dans les mêmes conditions, par le même expérimentateur mais à des moments différents.

Cependant, les conditions étudiées x sont très variées, il n'est donc pas possible de faire le calcul pour l'ensemble des conditions étudiées dans ce travail de thèse. De plus, les essais expérimentaux nécessitant un temps long de plusieurs heures, la plupart des essais n'ont pas fait l'objet de répétition. Ainsi m est généralement égale à 1.

Par conséquent, le calcul d'incertitude a été réalisé seulement sur deux types d'échantillons : des échantillons provenant de la conversion du glucose en mode batch à 300°C, 250 bar pendant 30 minutes et des échantillons provenant de la conversion du glucose en mode Injection à 370°C, 250 bar pendant 10 minutes. Pour estimer les incertitudes de mesures sur les échantillons provenant d'autres conditions de conversion, une extrapolation à l'aide de l'erreur relative a été faite.

D'où le détail du calcul suivant :

l'intervalle de confiance ε_{c+a} est approchée par une étude de reproductibilité dans le temps de la grandeur y_r effectuée par le même expérimentateur sur n essais dans les conditions x. Deux cas se distingue selon le nombre d'essai réalisé

- Si n > 8 alors r_{c+a} est calculé à partir de la moyenne $\bar{y}_x$ et de l'écart type σ_{c+a}

$$r_{c+a} = 1{,}96 \cdot \sqrt{2} \cdot \sigma_{c+a} = 2{,}8 \cdot \sigma_{c+a} \text{ avec } \sigma_{c+a} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(y_{x,i} - \bar{y}_x\right)^2}$$

et $\varepsilon_{c+a} = \frac{r_{c+a}}{\sqrt{2 \cdot n}} = \frac{2{,}8}{\sqrt{2 \cdot n}} \cdot \sigma_{c+a}$

- Si 4 < n < 8 alors ε_{c+a} est déterminé par le plus grand écart observé entre une mesure et la moyenne

$$\varepsilon_{c+a} = \max\left(\left|y_x - \bar{y}_x\right|\right)$$

Comme il a été considéré que l'erreur relative $\frac{\varepsilon_{c+a}}{\bar{y}_r}$ est identique quelque soit les conditions x,

Alors, $\hat{y}_x = y_x \pm \left(y_x \cdot \frac{\varepsilon_{c+a}}{\bar{y}_r}\right)$ quelque soit les conditions x.

Tableau 39 : Estimation des erreurs relatives pour les différentes mesures quantitatives

Mesure	Conversion reproduite	n	$\bar{y}$	σ_{c+a}	ε_{c+a}	$\frac{\varepsilon_{c+a}}{\bar{y}}$
Bilan matière	1	10	98,5	0,2	0,1	1%
	2	5	97,9	1,6	2,3	2%
Rgaz	1	8	2,8	0,3	0,2	7%
	2	5	7,3	0,6	0,8	11%
R_{HI}	1	10	13,4	1,9	1,2	9%
	2	4	5,9	0,6	0,8	13%
RCgaz	2	5	6,6	0,5	0,6	10%
RCaq	2	5	69,3	6,5	9,7	14%
RC_{HI}	2	5	10,9	1,0	1,5	14%
Racides	2	4	48,1	3,3	4,3	9%
RCacides	2	4	41,4	2,2	3,1	8%
Rhc	2	4	4,6	0,5	0,7	15%
RChc	2	4	6,9	0,7	1,0	14%
Rcc	2	4	1,3	0,1	0,2	15%
RCcc	2	4	2,3	0,3	0,4	16%
Rfuranes	2	4	2,3	0,2	0,4	16%
RCfuranes	2	4	3,7	0,5	0,7	19%
Rar	2	4	1,2	0,6	0,6	10%
RCar	2	4	2,3	1,1	1,2	10%

1 : Conversion du glucose en mode batch à 300°C, 250 bar, 30 min
2 : Conversion du glucose en mode injection à 370°C, 250 bar, 10 min

R : Rendement
RC : Rendement carbone
aq : produits aqueux
HI : produits hydroinsolubles
hc : hydroxycarbonyles
cc : carbonyles cycliques
ar : composés aromatiques

Les limites de cette approche sont les suivantes :

- les incertitudes de mesure sont estimées par seulement une étude de reproductibilité dans le temps alors que d'autre erreurs expérimentales entachent les mesures.

- les incertitudes de mesure sont estimer pour une seule condition de conversion puis extrapolées pour les autres bien que les échantillons soient différents comme c'est le cas par exemple des produits hydroinsolubles provenant du glucose qui sont liquides visqueux alors que ceux provenant de la lignine sont solides.

- les incertitudes de mesure sont estimer pour une valeur donnée puis extrapolées proportionnellement aux autres bien que les valeurs peuvent être très différentes comme c'est le cas par exemple pour le rendement carbone en produits aqueux du glucose qui est d'environs 70 %m/m alors qu'il est de seulement 30 %m/m pour la lignine.

Ainsi, la méthode de détermination des intervalles de confiance pourrait être améliorée par des développements expérimentaux supplémentaires.

ANNEXE V : ETUDE DE LA SOLUBILITÉ DES PRODUITS HYDROINSOLUBLES

Les produits dit "hydroinsolubles" sont issus d'une séparation de phase du milieu réactionnel aqueux après conversion. Ils se répartissent en trois groupes, les composés liquide surnageant la phase aqueuse (HI1), les composés en suspension dans la phase aqueuse récupérés par filtration (HI2) et les composés tapissant les parois de l'autoclave (HI3) (voir chapitre C). Les proportions de chacun des groupes sont fortement dépendantes de la charge convertie et des conditions opératoires de mise en œuvre, de température et de temps de séjour.

Du fait des faibles quantités qui peuvent être récupérées, HI 1, 2 et 3 sont regroupés ensemble pour être caractérisés sous le terme de produits hydroinsolubles. La caractérisation de ces produits peut se faire soit directement à l'état solide, soit solubilisés dans un solvant selon les particularités de la technique analytique utilisée. Les données analytiques obtenues sur les produits en solution sont généralement complémentaires et plus détaillées que celles accessibles sur les produits solides. Ainsi, un solvant adapté à la solubilisation des produits hydroinsolubles a été recherché.

Le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le diéthyléther et le THF sont des solvants couramment utilisés dans les études de la littérature pour solubiliser les produits hydroinsolubles. Cependant, certaines méthodes analytiques ne sont pas adaptées à tous les solvants, notamment le mode d'ionisation par ESI du FT-ICR/MS qui n'est pas compatible avec le THF. Ainsi, le choix du solvant s'est porté sur le méthanol, l'éthanol, l'acétone ou le diéthyléther. Une étude de solubilisation dans ces quatre solvants d'un mélange de produits hydroinsolubles provenant de la conversion du bois, de la lignine et de la cellulose a été réalisée (Tableau 40). Cette étude montre que l'acétone est le meilleur solvant avec un taux de solubilisation de 52,9 ± 1,0 %m/m mais que le méthanol et l'éthanol permettent de solubiliser une proportion du même ordre de grandeur que l'acétone. Cependant, le diéthyléther à un faible pouvoir solvant pour ces produits. Ainsi le choix du solvant entre l'acétone, le méthanol et l'éthanol s'est fait en fonction des méthodes analytiques utilisées. La méthode analytique la plus sensible au type de solvants étant la caractérisation par ESI-FT-ICR/MS, le méthanol a été sélectionné pour ses propriété de volatilité et de donneur de protons qui favorisent l'ionisation des produits par ESI.

Tableau 40 : Taux de solubilisation dans différents solvants organiques d'un mélange de produits hydroinsolubles provenant de la conversion hydrothermale du bois, de la cellulose et de la lignine

Solvant	Acétone	Méthanol	Ethanol	Diéthyléther
Taux de solubilisation des produits HI (%m/m)	52,9 ± 1,0	45,7 ± 0,8	44,2 ± 0,8	9,9 ± 0,2

HI : Produits HydroInsolubles

Le Tableau 41 présente les taux de solubilisation dans le méthanol des produits hydroinsolubles issus de la conversion des différentes lignocelluloses. La proportion de méthanol utilisé par rapport à la masse de produits est d'environs 20 g/g. Cette proportion a été déterminée lors d'une étude où des quantités de méthanol de 5 à 50 g/g ont été testées. Les

résultats ont montré qu'au delà de 20 g/g, le taux de solubilisation n'évolue plus. Ainsi, cette proportion de 20 g/g a été sélectionnée car elle permet de solubiliser le maximum de produits tout en limitant l'effet de dilution.

Tableau 41 : Taux de solubilisation dans le méthanol des produits hydroinsolubles des conversions hydrothermales des lignocellulose

Essai n°	I	II	III	IV
Charge	Bois	Cellulose	Lignine	Glucose
Taux de solubilisation des produits HI dans le méthanol (%m/m)	42,9 ± 0,8	51,0 ± 0,9	43,4 ± 0,8	52,3 ± 0,9

HI : Produits HydroInsolubles
/ : non déterminé

Dans le cas de la conversion de la vanilline les produits hydroinsolubles sont pratiquement inexistants. Pour les autres effluents, ces produits hydroinsolubles sont présents dans des quantités variant entre 42,9 ± 0,8 %m/m pour le cas du bois et 52,3 ± 0,9 %m/m pour le cas du glucose. Les taux de solubilisation des produits de la cellulose et du glucose sont remarquablement équivalents et légèrement supérieurs à ceux des produits du bois et de la lignine qui se comportent aussi de manière similaire entre eux. Environ la moitié des produits hydroinsolubles est donc solubilisable dans le méthanol et donc caractérisable par des méthodes analytiques adaptées aux solutions.

ANNEXE VI : PROPRIÉTÉS DES CHARGES MACROMOLÉCULAIRES LIGNOCELLULOSIQUES

Analyse élémentaire

	C (%m/m)	H (%m/m)	O (%m/m)
Cellulose Whatman	42,5	6,2	50,0
Lignine Granit protobind 1000	61,8	6,0	31,1
Bois de sapin	46,2	6,1	43,6

Celluloses

Fournisseur	Whatman	Avicel
Indice de cristallinité[1]	77,5 %	63,5 %
Degré de polymérisation moyen[2]	321,2	321,0
Diamètre sphérique moyen de particule[3]	6,99 µm	28,8 µm

[1] : déterminé par DRX
[2] : déterminé par viscosimétrie
[3] : déterminé par FPIA (Flow Particle Image Analyser)

Lignine Granit Protobind 1000

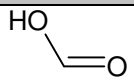
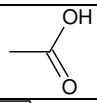
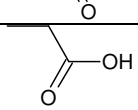
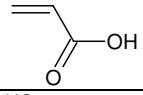
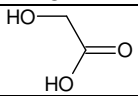
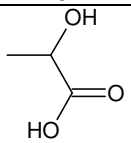
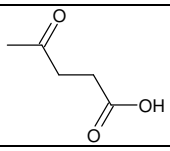
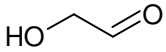
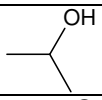
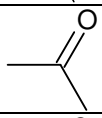
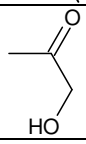
Source[1]	Résidus agricoles autres que du bois
Procédé d'extraction[1]	Pulpage alkalin
Pureté[2]	97%m/m
Formule brute moyenne[1]	$C_9H_{8,99}O_{2,82}N_{0,16}(OCH_3)_{0,98}$
Mw déterminé par SEC[3]	1160 g/mol

[1] : Catelo C.A., Barreiro M.F., Rodrigues A.E., Brochier-salon M. C., Thielemans W., Belgacem M.N., 2008, Journal of Applied Polymer Science, 109, 3008-3017
[2] : Déterminé par analyse compositionnelle (quantification de la lignine de Klason)
[3] : Malutan T., Nicu R., 2008, Popa V.I., BioResources, 3, 13-20

Bois de sapin

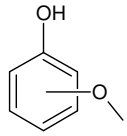
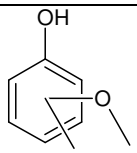
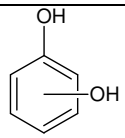
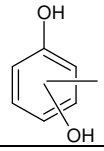
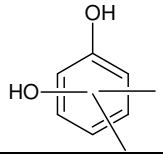
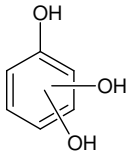
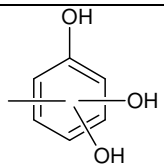
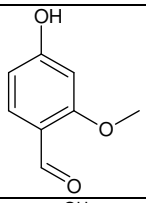
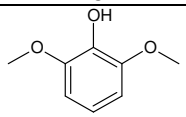
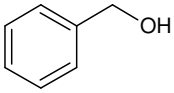
Lignine de Klason : 28%m/m
Glucides : 63%m/m

ANNEXE VII : LISTE DES PRINCIPAUX ANALYTES IDENTIFIÉS PAR GC DANS LES PRODUITS AQUEUX DE CONVERSION HYDROTHERMALE DES LIGNOCELLULOSES

n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
1	Acides carboxyliques	Acide formique	CH_2O_2	46	
2		Acide acétique	$C_2H_4O_2$	60	
3		Acide propionique	$C_3H_6O_2$	74	
4		Acide acrylique	$C_3H_4O_2$	72	
5		Acide glycolique	$C_2H_4O_3$	76	
6		Acide lactique	$C_3H_6O_3$	90	
7		Acide lévulinique	$C_5H_8O_3$	116	
8	Hydroxy carbonyles linéaires à 2-6 C	Glycoaldéhyde	$C_2H_4O_2$	60	
9		Propanol	C_3H_8O	60	
10		Acétone	C_3H_6O	58	
11		Acétol	$C_3H_6O_2$	74	

n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
12		2,3-Butanedione	$C_4H_6O_2$	86	
13	Hydroxy carbonyles linéaires à 2-6 C	Butanone	C_4H_8O	72	
14		Crotonaldéhyde	C_4H_6O	70	
15		2,3-Pentanedione	$C_5H_8O_2$	100	
16		2,5-Hexanedione	$C_6H_{10}O_2$	114	
17	Carbonyles cycliques à 4-9 C	2-Cyclopentènone	C_5H_6O	82	
18		Méthyl-2-cyclopentènone	C_6H_8O	96	
19		Diméthyl-2-cyclopentènone	$C_7H_{10}O$	110	
20		Triméthyl-2-cyclopentènone	$C_6H_8O_2$	124	
21		1,2-Cyclopentanedione	$C_5H_6O_2$	98	
22		Méthyl-1,2-cyclopentanedione	$C_6H_8O_2$	112	

n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
23		Ethyl-1,2-cyclopentanedione	$C_7H_{10}O$	110	
24	Carbonyles cycliques à 4-9 C	2-Cyclohexènone	C_6H_8O	96	
25	Furanes	Méthylfurane	C_5H_6O	82	
26		Furfural	$C_5H_4O_2$	96	
27		Acétylfurane	$C_6H_6O_2$	110	
28		Méthylfurfural	$C_6H_6O_2$	110	
29		5-Hydroxyméthyl furfural	$C_6H_6O_3$	126	
30		Bifurane	$C_8H_6O_2$	134	
31	Benzenes substitués par des fonctions oxygénées	Phénol	C_6H_6O	94	
32		Crésol	C_7H_8O	108	
33		Diméthylphénol	$C_8H_{10}O$	122	
34		Ethylphénol	$C_8H_{10}O$	122	

n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
35	Benzenes substitués par des fonctions oxygénées	Méthoxyphénol	$C_7H_8O_2$	124	
36		Méthyméthoxy phenol	$C_8H_{10}O_2$	138	
37		Benzènediol	$C_6H_6O_2$	110	
38		Méthylbenzènediol	$C_7H_8O_2$	124	
39		Diméthyl benzènediol	$C_8H_{10}O_2$	138	
40		Benzènetriol	$C_6H_6O_3$	126	
41		Méthylbenzènetriol	$C_7H_8O_3$	140	
42		Vanilline	$C_8H_8O_3$	152	
43		Syringol	$C_8H_{10}O_3$	154	
44	Benzenes substitués par	Alcool benzylique	C_7H_8O	108	

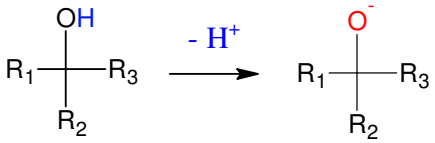
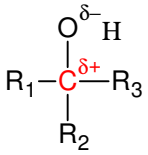
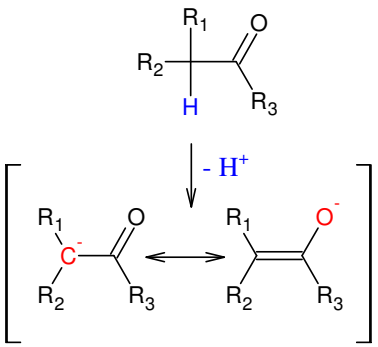
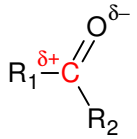
n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
45	des fonctions oxygénées	Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	122	
46		Benzaldéhyde	C_7H_6O	106	
47		Hydroxy benzaldéhyde	$C_7H_6O_2$	122	
48		Dihydroxy benzaldéhyde	$C_8H_6O_3$	150	
49		Hydroxyméthoxy-benzaldéhyde	$C_8H_8O_3$	152	
50		Hydroxyphényl éthanone	$C_9H_{12}O$	136	
51		Biphénol	$C_{12}H_{10}O_2$	186	
52		Méthylhydroxy benzofurane	$C_9H_8O_2$	148	
53		Hydroxyindanone	$C_9H_8O_2$	148	
54	Benzenes substitués par	Benzène	C_6H_6	78	

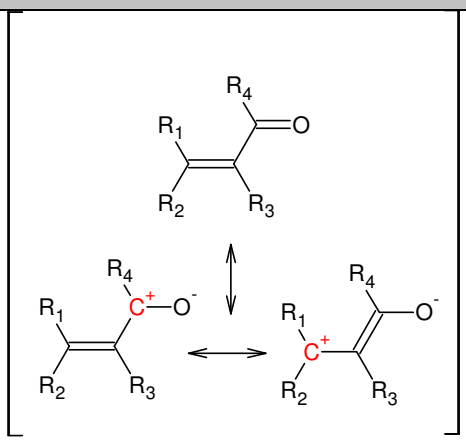
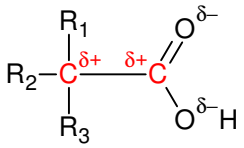
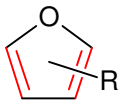
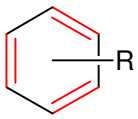
n°	Famille chimique	Nom chimique	Formule chimique	Masse moléculaire (g/mol)	Structure chimique
55	des fonctions oxygénées	Toluène	C_7H_8	92	
56		Monobenzone	$C_{13}H_{12}O_2$	200	
57		Benzylphénol	$C_{13}H_{12}O$	184	
58		Benzylbenzènediol	$C_{13}H_{12}O_2$	200	
59		Diphénylméthane	$C_{13}H_{12}$	168	
60		Méthyldiphényl méthane	$C_{14}H_{14}$	182	
61		Dibenzyle	$C_{14}H_{14}$	182	
62		Stylbène	$C_{14}H_{12}$	180	

ANNEXE VIII : RECENSEMENT DES RÉACTIFS ÉLECTROPHILES ET NUCLÉOPHILES DU SYSTÈME RÉACTIONNEL DE LA CONVERSION HYDROTHERMALE DES GLUCIDES

Les structures chimiques qui constituent les produits de conversion hydrothermale des glucides font intervenir l'oxygène comme hétéroatome dans des fonctions chimiques très variées. En fonction des groupements organiques qui constituent un composé, celui-ce peut posséder des sites à caractère soit nucléophile soit à caractère électrophile. Or les entités nucléophiles ont tendance à attaquer les entités électrophiles pour réagir ensemble si leur environnement le permet. Le Tableau 42 recense les différentes structures nucléophiles et électrophiles qui ont été identifiées dans le système réactionnel de la conversion hydrothermale des glucides.

Tableau 42 : Recensement des structures électrophiles et nucléophiles constituant le système réactionnel de la conversion hydrothermale des glucides

Site nucléophile	Site électrophile	Exemple de produits des glucides
Alcolate 	Alcool 	Propanols, Butanols, Phénol, Alcool Benzylique
Enolate 	Carbonyle 	Cétones et diones linéaires, Cyclopentanediones
	Carbonyle-α,β-insaturé	Crotonaldéhyde, Méthylbutènone, 3-Pentèn-2-one, 2-Cyclopentènones, 2-Cycohéxènones

Site nucléophile	Site électrophile	Exemple de produits des glucides
		
	Acides carboxyliques 	Acides linéaires et benzoïques
Cycle furanique 		Furfural, 5-Méthylfurfural
Cycle benzènique 		Phénol pouvant être hydroxylés et/ou alkylés, Benzaldéhydes pouvant être hydroxylés et/ou alkylés, Benzofuranes, Indanones

Le milieu hydrothermal favorisant à la fois les réactions acides et basiques, les alcools et les carbonyles protonés en α sont des nucléophiles sous leurs forme alcolate et énolate respectivement dans l'eau proche de son point critique. Les composés cycliques aromatiques comme les furanes et les dérivés benzèniques sont aussi des composés nucléophiles. De par le caractère électronégatif de l'oxygène, les fonctions oxygénés alcools, carbonyles et acides carboxyliques sont des structures électrophiles. Dans le cas des carbonyles-α,β-insaturés et des acides carboxyliques, plusieurs carbones de la molécule sont soumis à une attaque nucléophile.

Dans le système réactionnel étudié, ces structures se trouvent en présence les unes avec les autres et peuvent donc réagir ensemble. Les réactions de condensation qui ont lieu entre un nucléophile et un électrophile sont principalement des réactions de formation de liaisons par addition, par substitution ou par un mécanisme d'élimination/addition. L'attaque du nucléophile sur l'électrophile peut se faire entre deux molécules ou alors entre des sites intramoléculaires, ce qui peut expliquer en partie le phénomène de cyclisation qui est observé

pour les produits de conversion de longue chaîne. Cependant, des réactions de cyclo-addition où un cycle se forme à partir d'insaturations peuvent aussi exister.

Titre : Relation structure/réactivité en conversion hydrothermale des macromolécules de lignocellulose

Résumé :
Ce travail porte sur l'étude des voies réactionnelles accompagnant la liquéfaction des constituants de la biomasse lignocellulosique dans un milieu aqueux proche du point critique. La stratégie expérimentale consiste à étudier la réaction en unité pilote de composés lignocellulosiques modèles et à développer une approche analytique multitechnique originale afin de caractériser les structures et les masses moléculaires des produits. Les résultats obtenus montrent que les schémas réactionnels sont complexes faisant intervenir de nombreuses voies de fragmentation et de condensation compétitives. L'étude cinétique à différents temps de séjour montre que la fraction glucidique de la biomasse lignocellulosique a une réactivité très différente de sa fraction ligneuse.

Mots clés :

• Biomasse lignocellulosique • Eau supercritique • Caractérisation multitechnique • Spectrométrie de masse • Modèle cinétique • Conversion hydrothermale • lignine • cellulose • liquéfaction de biomasse

---

Title : Correspondence between reactivity and structure during lignocellulose macromolecule hydrothermal conversion

Abstract :
This work deals with the study of the reaction pathway during the lignocellulosic constituent liquefaction by water near its critical point. Experimental method consists in investigation of lignocellulosic model compounds conversion in pilot plant combined with development of a new multitechnique analytical approach in order to characterize product chemical structures and molecular weights. Results show that reaction pathways are very complex consisting to several fragmentation and condensation competitive reactions. The kinetic study with different reaction times reveals an important difference of comportment for the glucidic fraction than the lignin fraction of biomass.

Keywords :

• Lignocellulosic biomass • Supercritical water • Multitechnique characterization • Kinetic model • Hydrothermal conversion • lignin • cellulose • Mass spectrometry • Biomass liquefaction