



HAL
open science

Déshydratation catalytique du xylose en furfural

Aude-Claire Doiseau

► **To cite this version:**

Aude-Claire Doiseau. Déshydratation catalytique du xylose en furfural. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10200 . tel-01127442

HAL Id: tel-01127442

<https://theses.hal.science/tel-01127442v1>

Submitted on 7 Mar 2015

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.

THÈSE

délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

Pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT

SPÉCIALITÉ : CHIMIE

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le **15 octobre 2014**

Par

Aude-Claire DOISEAU

DÉSHYDRATATION CATALYTIQUE DU XYLOSE EN FURFURAL

Directrice de Thèse : Nadine ESSAYEM

Composition du jury :

M. Pascal FONGARLAND

Professeur des universités, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

M. Arnaud TRAVERT

Maître de conférence, HDR, Université de Caen Basse Normandie

M. Benoît LOUIS

Chargé de Recherche CNRS, HDR, Institut de Chimie de Strasbourg

M. Jacques VEDRINE

Directeur de Recherche CNRS, Emérite, Université Pierre et Marie Curie

M. Andréas REDL

Ingénieur-Chef de projet, Tereos-Syral

M. Franck RATABOUL

Chargé de Recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Mme. Nadine ESSAYEM

Directeur de Recherche CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

Vice-président du Conseil Scientifique

Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Philippe LALLE

M. le Professeur Germain GILLET

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Directeur : Mme Caroline FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. Georges TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. P. FOURNIER

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. C. VITON

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

Tout ce que je sais, c'est que je ne sais rien.
Socrate

Remerciements

Difficile tâche d'écrire ces remerciements qui clôturent trois ans de thèse passés au sein de l'Ircelyon, dirigé par M. Michel Lacroix que je tiens à remercier pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'ai eu la chance de côtoyer et d'interagir avec de nombreuses personnes qui ont toutes contribué de près ou de loin à la réalisation de ces travaux. Pour ça je les remercie, surtout celles que je vais oublier.

Mes premiers remerciements vont à ma directrice de thèse, Nadine Essayem, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour sa présence, son encadrement, son enseignement, sa disponibilité et pour toutes ses idées qui ont fait de cette thèse ce qu'elle est. Je la remercie également pour son optimisme à toute épreuve et sa bonne humeur. Je tiens à remercier également Franck Rataboul pour sa disponibilité et ses conseils avisés, ainsi que pour avoir eu la patience de relire ce manuscrit.

Je suis très reconnaissante envers l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail, Jacques Védrine et Andréas Redl. En particulier, j'adresse mes plus vifs remerciements à Arnaud Travert et Benoît Louis pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie du fond du coeur Pascal Fongarland d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour toutes les connaissances et conseils qu'il m'a apportés depuis plusieurs années.

Ensuite, je tiens à remercier Gilbert Sapaly, grâce à qui le pilote a pu fonctionner et qui sait tout réparer et mettre tout le monde de bonne humeur. A Marion Eternot, également un grand merci pour le temps qu'elle a consacré à me montrer le fonctionnement de nombreux appareils, mais également pour ses gâteaux, ses recettes et ses nombreuses discussions en tout genre.

Je veux également faire part de ma reconnaissance à toutes les personnes des services scientifiques et techniques qui m'ont aidé et exprimé leur gentillesse au long de ces trois années : Pascale Manuscan, Noëlle Christin, Yoann Aizac, Anne-Marie Grézaud, Christine Babolat et Laurence Burel.

Je tiens à remercier également tous ceux que j'ai côtoyé au quotidien et qui ont contribué même par des petits riens au souvenir impérissable que je garderai de cette thèse. En « vrac »,

je veux remercier : *Adriana*, ma pas chère amie, sans toi cette thèse aurait été mille fois plus triste, *France* pour tous les bons moments passés ensemble et ton chapi-chapo, *Alexandre*, pour tes expériences culinaires parfois douteuses, *Rosely*, mon soleil brésilien, *Claudia*, toujours de bonne humeur, *Rodrigo*, pour ta joie de vivre, *Quynh*, toujours prêt à rendre service (merci pour les nems!), *Gabrielle*, pour les discussions de filles et ton rire communicatif, *Thierry*, pour tes sauvetages latexiens et ta culture de tout!, *Elie*, pour les bonnes musiques et RTU qui m'ont aidé à rédiger, *Cédric*, pour notre passion commune du chocolat et les pauses anti-découragement, *Sebhat*, pour ta bonne humeur acharnée (et ton polo jaune!), *Hicham*, solidaire dans la galère, *Sébastien*, pour les discussions qui font que les journées sont plus ensoleillées, *Mathilde*, la seule personne qui situe Mézières sur une carte (vive le Brennou!), *Louis* le roi de l'info et toujours une longueur d'avance, *Léa*, pour ta gentillesse, *Mouhamad* qui a su me supporter, *Chuck* pour ton sourire toujours présent, *Mariam*, *Mira* & *Waël* pour les douceurs libanaises...

Je n'oublierai pas non plus les membres de l'équipe Biovert : Michèle, Catherine, Guillaume, Laurent, Stéphane, Lorraine, Nelly, Cédric, Quentin et tous ceux qui sont passés dans le labo à un moment ou un autre.

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai rencontrées dans le labo ou à l'extérieur, et avec qui j'ai partagé un verre, un chocolat, un match de volley, une partie de coinche (et c'est peu dire!), une boîte (merci à la fine équipe de cuistots) ou un repas.

Enfin, hors du laboratoire, merci à ma super coloc Yoldes, qui m'a supportée les bons et les mauvais soirs depuis un bon bout de temps!

Je tiens aussi à remercier du fond du cœur mes parents et mes sœurs qui m'ont toujours soutenue. Un immense merci à Gaëtan qui a toujours été là durant ces trois années à mes côtés pour me soutenir, me réconforter, m'encourager et croire en moi. MBMA.

Table des matières

Table des matières	x
Liste des abréviations	1
Introduction générale	3
1 Contexte et revue bibliographique	5
1.1 Contexte de la thèse : Valorisation des pentoses en furfural	7
1.1.1 La biomasse végétale	7
1.1.1.1 La cellulose	8
1.1.1.2 Les hémicelluloses	9
1.1.1.3 La lignine	10
1.1.2 Diversité structurale des hémicelluloses	10
1.1.2.1 Les xyloglucanes	11
1.1.2.2 Les xylanes	11
1.1.2.3 Les mannanes	12
1.1.2.4 Les glucanes à liaisons mixtes	13
1.1.3 Analogie entre bioraffinerie et pétrorefinerie	14
1.1.4 Le projet PENTOVAL	15
1.1.4.1 Présentation du projet	15
1.1.4.2 Une étape du projet : du xylose au FDCA	16
1.2 Production industrielle du furfural	19
1.2.1 Utilisations et applications du furfural	19
1.2.2 Procédés industriels pour la préparation du furfural	21
1.3 Etat de l'art de la déshydratation du xylose en furfural	22
1.3.1 Mécanismes réactionnels	22
1.3.1.1 Du xylose au furfural...	22
1.3.1.2 ...en passant par le xylulose	24
1.3.2 Réaction en réacteur fermé	25
1.3.2.1 Catalyseurs homogènes	26
1.3.2.2 Catalyseurs hétérogènes	30
1.3.3 Réaction en réacteur continu	41
1.3.4 Influence des conditions expérimentales	42
1.4 Conclusion et positionnement de la thèse	45
Bibliographie	48

2	Partie expérimentale	55
2.1	Matières premières et catalyseurs utilisés	57
2.2	Tests catalytiques	57
2.2.1	Réacteur fermé	57
2.2.1.1	Appareillage	57
2.2.1.2	Déroulement d'un test catalytique en réacteur fermé	58
2.2.2	Réacteur à flux continu	58
2.2.2.1	Appareillage	58
2.2.2.2	Déroulement d'un test catalytique en réacteur continu	59
2.3	Identification et quantification des produits de réaction	60
2.3.1	Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)	61
2.3.2	Chromatographie ionique	62
2.3.3	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)	62
2.3.4	Mesure du Carbone Organique Total (COT)	63
2.3.5	Traitement de la phase solide	63
2.4	Caractérisations des catalyseurs hétérogènes	64
2.4.1	Caractérisations physico-chimiques	64
2.4.1.1	Isotherme d'adsorption d'azote et surface spécifique (BET)	64
2.4.1.2	Diffraction des rayons X (DRX)	64
2.4.1.3	Analyse élémentaire	65
2.4.1.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	65
2.4.2	Caractérisations des propriétés acides	65
2.4.2.1	Adsorption d'ammoniac suivie par thermogravimétrie	65
2.4.2.2	Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie	66
2.4.2.3	Adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge	67
	Bibliographie	69
3	Étude en réacteur fermé	71
3.1	Introduction et études préliminaires	73
3.1.1	Contexte	73
3.1.2	Caractérisation des catalyseurs hétérogènes solides sélectionnés	74
3.1.2.1	Propriétés physico-chimiques des catalyseurs	74
3.1.2.2	Propriétés acides des catalyseurs	75
3.1.3	Études préliminaires avec l'hydroxyde de niobium	79
3.2	Tests catalytiques en réacteur fermé	81
3.2.1	Étude en conditions douces : 150°C, 6 heures	81
3.2.1.1	Influence du solvant : eau ou acide acétique aqueux concentré	81
3.2.1.2	Influence de la concentration en acide acétique	85
3.2.1.3	Effet de synergie entre le solide acide et le milieu acide acétique	86
3.2.2	Étude en conditions plus dures	88
3.2.2.1	Augmentation de la durée de la réaction : 15 heures	88
3.2.2.2	Augmentation de la température : 180°C	90
3.2.2.3	Augmentation combinée de la température et de la durée de réaction	92
3.3	Études complémentaires pour la compréhension des résultats	93
3.3.1	Évaluation de la stabilité du furfural	93

3.3.2	Évaluation de la stabilité des catalyseurs	94
3.3.3	Produits secondaires de la réaction	95
3.3.3.1	Identification et quantification de produits liquides de réaction	95
3.3.3.2	Identification et quantification de produits solides de réaction	102
3.3.4	Discussion	105
3.4	Conclusions	109
	Bibliographie	112
4	Étude en réacteur continu	115
4.1	Introduction	117
4.2	Milieu purement aqueux, catalyseur hétérogène	117
4.2.1	Études préliminaires en absence de catalyseur hétérogène	118
4.2.1.1	Influence du débit et de la température	118
4.2.1.2	Influence de la nature du pentose	119
4.2.2	Étude de différents catalyseurs hétérogènes acides	120
4.2.2.1	Amberlyst 70	121
4.2.2.2	Hydroxyde de niobium	122
4.2.2.3	Argile K10	123
4.2.2.4	Zéolithes	123
4.2.3	Discussion	125
4.2.4	Conclusions partielles	128
4.3	Milieu acide acétique (20 %pds), catalyseur hétérogène	130
4.3.1	Études préliminaires en absence de catalyseur hétérogène	130
4.3.1.1	Influence du débit et de la température	130
4.3.1.2	Influence de la nature du pentose	131
4.3.2	Étude de différents catalyseurs hétérogènes acides	132
4.3.2.1	Amberlyst 70	132
4.3.2.2	Hydroxyde de niobium	133
4.3.2.3	Argile K10	134
4.3.3	Discussion	135
4.3.4	Conclusions partielles	137
4.4	Optimisation de la catalyse homogène à base de solutions aqueuses d'acides organiques et sans catalyseur hétérogène	138
4.4.1	Influence de la concentration en acide acétique	138
4.4.2	Influence de la nature de l'acide carboxylique	140
4.4.3	Étude d'autres acides, non carboxyliques	143
4.5	Étude cinétique	145
4.5.1	Ordre de la réaction	145
4.5.2	Énergie d'activation et constantes de vitesse	148
4.6	Conclusions	150
	Bibliographie	152
5	Cas particulier de l'hydroxyde de niobium	153
5.1	Introduction	155
5.2	Études préliminaires	155
5.2.1	Comparaison de différents hydroxydes métalliques	156

5.2.2	Influence d'un support pour disperser le niobium	157
5.2.3	Influence de la température de calcination de NbOH	159
5.2.4	Conclusions préliminaires	161
5.3	Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de niobium modifiés par des phosphates	163
5.3.1	Synthèse des catalyseurs	164
5.3.2	Caractérisation des catalyseurs	164
5.3.3	Conclusions partielles	171
5.4	Tests catalytiques en réacteur continu	172
5.5	Conclusions	175
	Bibliographie	177
6	Cas particulier des catalyseurs carbonés	179
6.1	Introduction	181
6.2	Synthèse et caractérisation des catalyseurs carbonés acides	182
6.2.1	Préparation du charbon	182
6.2.2	Fonctionnalisation du charbon avec des acides carboxyliques	185
6.2.2.1	Influence du support pyrolysé	185
6.2.2.2	Influence de l'acide carboxylique	187
6.2.2.3	Influence du solvant	190
6.2.3	Caractérisation des catalyseurs carbonés	190
6.3	Tests catalytiques en réacteur fermé	194
6.3.1	Conditions douces : 6 heures de réaction	194
6.3.2	Conditions plus dures : 15 heures de réaction	195
6.3.3	Caractérisation des catalyseurs après réaction	197
6.3.4	Discussion et conclusions partielles	203
6.4	Tests catalytiques en réacteur continu	205
6.4.1	Conditions standards	205
6.4.2	Optimisation de la température	206
6.4.3	Etudes complémentaires pour la compréhension des résultats	208
6.4.3.1	Caractérisation des catalyseurs après réaction	208
6.4.3.2	Identification et quantification des produits secondaires	209
6.4.4	Conclusions partielles	210
6.5	Conclusions	210
	Bibliographie	212
	Conclusions générales	213

Liste des abréviations

AMS :	Acide méthanesulfonique
APTS :	Acide para-toluènesulfonique
ATG :	Analyse thermo-gravimétrique
BET :	Surface spécifique d'un catalyseur mesurée par la méthode Brunauer Emmet et Teller
COT :	Carbone Organique Total
DCM :	Dichlorométhane
DMF :	Diméthylformamide
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
DRX :	Diffraction des rayons X
FDCA :	Acide 2,5-furandicarboxylique
FF :	Furfural
GC :	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
5-HMF :	5-hydroxyméthylfurfural
HPA :	Hétéropolyacide
HPLC :	Chromatographie liquide à haute performance
IFPEN :	IFP Energies Nouvelles
IR-TF :	Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MiBK :	Méthylisobutylcétone
2-MTHF :	2-Méthyltétrahydrofurane
PEF :	Polyéthylène furanoate
PET :	Polytéréphtalate d'éthylène
RMN :	Résonance magnétique nucléaire

Introduction générale

Valoriser la biomasse lignocellulosique en composés chimiques de plus haute valeur ajoutée est un enjeu majeur pour le remplacement de produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie.

En effet, la biomasse lignocellulosique représente la seule source renouvelable de carbone disponible en large quantité dans la nature. En ce sens, toutes les composantes de cette biomasse doivent être valorisées. Si la cellulose l'est déjà, l'hémicellulose, le deuxième composant majoritaire de cette biomasse l'est à moins grande échelle.

Certains procédés industriels existants utilisent cette fraction hémicellulosique provenant de sources végétales variées pour produire le furfural. Cet intermédiaire chimique a déjà de nombreuses applications et pourrait être utilisé pour la synthèse de l'acide 2,5-furandicarboxylique, l'équivalent biosourcé de l'acide téréphtalique. Le furfural est aujourd'hui produit par catalyse homogène avec l'acide sulfurique dans le procédé Quaker Oats. Cette réaction de déshydratation des pentoses en furfural est connue depuis les années 1920 mais elle fait sans cesse l'objet de nouvelles recherches, surtout depuis les années 1990. Un nouvel enjeu concernant cette réaction est d'utiliser la catalyse hétérogène. Cela permettrait de pallier les nombreux problèmes associés à l'emploi d'un acide homogène fort tel que l'acide sulfurique (corrosion, effluents acides, sécurité...) et de développer un procédé durable plus respectueux de l'environnement. Cependant de nombreuses voies en cours d'étude combinent l'emploi d'un catalyseur hétérogène à des solvants organiques d'extraction, afin d'entraîner le furfural produit dans une phase où il ne subirait pas de dégradation, le rendement obtenu étant alors augmenté. Très souvent, le toluène est utilisé en tant que solvant d'extraction, rendant cette voie alternative peu conforme à la nécessité du développement d'un procédé vert.

L'objectif de ce travail de thèse est de rechercher et de développer des catalyseurs solides acides et efficaces en phase aqueuse pour déshydrater le xylose en furfural. Le but est d'éviter le recours aux solvants d'extraction afin de simplifier le système réactionnel. Le procédé devrait ainsi mieux répondre au besoin de développement d'une voie alternative durable pour la production du furfural. De plus, ces recherches permettront de comprendre quelles sont les propriétés superficielles du catalyseur solide requises afin qu'il soit actif, sélectif et stable dans cette réaction de déshydratation du xylose en phase aqueuse, domaine peu étudié jusqu'à présent. Cela

passera notamment par l'obtention de corrélations entre performances catalytiques et propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Dans ce manuscrit, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural en présentant tout d'abord ces deux composés et le projet dans lequel s'inscrit cette thèse. Une attention particulière sera donnée aux différents systèmes catalytiques existants, potentiellement actifs en phase aqueuse. Après un chapitre permettant de détailler toutes les méthodologies expérimentales employées au cours de ce travail, l'étude réalisée en réacteur fermé sera présentée dans le troisième chapitre. Les caractérisations des différents catalyseurs étudiés seront présentées ainsi que les résultats catalytiques. Les produits de réaction et les catalyseurs après tests seront également étudiés pour une meilleure compréhension de la réaction catalytique. Ensuite, le quatrième chapitre présentera une étude détaillée concernant la mise en œuvre de la réaction en réacteur continu qui a permis de fixer les conditions expérimentales optimales pour limiter la contribution des réactions homogènes. Ce prérequis a permis d'étudier dans des conditions optimales la cyclodéshydratation promue par catalyse hétérogène, en particulier les évolutions au cours du temps des propriétés du catalyseur. Les deux derniers chapitres seront consacrés à l'étude détaillée de deux séries de catalyseurs spécifiques où seront présentées synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques, le but étant d'améliorer la sélectivité en furfural et la stabilité des propriétés catalytiques. Il s'agit de solides à base d'hydroxyde de niobium modifié par des phosphates et de catalyseurs carbonés fonctionnalisés par des groupements carboxyliques.

Chapitre 1

Contexte et revue bibliographique

Résumé

Dans ce premier chapitre seront présentées tout d'abord la biomasse lignocellulosique et les hémicelluloses, composantes essentielles de la biomasse. Un parallèle sera effectué entre le concept de pétrorefinerie et celui de bioraffinerie avant de décrire en détail le composé cible de cette thèse : le furfural. Son utilisation et sa valorisation seront présentées, ainsi que les différents procédés industriels ou pilotes permettant sa production. Enfin, une partie sera consacrée à la revue bibliographique de la déshydratation catalytique du xylose en furfural, la réaction étudiée en détail dans ce travail. Les différents mécanismes, les réacteurs employés ainsi qu'une majorité des catalyseurs utilisés pour ce travail seront décrits.

1.1 Contexte de la thèse : Valorisation des pentoses en furfural

La consommation mondiale de pétrole a augmenté de 14 % entre 2002 et 2012 alors que sa production mondiale s'est accrue de 2,2 % pendant la même période. Selon les prévisions, en prenant en compte la consommation actuelle, les réserves de la planète s'appauvriront d'ici à 50 ans [1]. Il est donc crucial de développer des voies alternatives au "tout pétrole" à des fins chimiques ou énergétiques. L'utilisation de la biomasse comme matière première renouvelable pour diversifier les ressources est donc un enjeu majeur, que ce soit d'un point de vue énergétique ou concernant la production d'intermédiaires chimiques.

1.1.1 La biomasse végétale

La matière organique végétale présente dans la nature représente la biomasse lignocellulosique. Constituant à la fois une source de carbone renouvelable et une source d'énergie considérable, elle pourrait être valorisée à grande échelle aussi bien en tant que biocarburants que molécules plateformes.

La biomasse lignocellulosique est constituée de trois composantes principales que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Outre ses composants majoritaires, des huiles végétales, des protéines, d'autres composés dits d'extraction ainsi que des cendres sont également présents en faible quantité.

Le monde végétal peut se différencier en quatre grandes familles que sont les plantes ligneuses (bois), les plantes herbacées (fleurs, herbes...), les plantes aquatiques et le fumier [2]. La composition de la biomasse cellulosique peut varier fortement suivant son origine, comme le montre le Tableau 1.1 suivant.

TABLE 1.1 – Composition de différentes sources de biomasses lignocellulosiques [2]

	Cellulose (%pds)	Hémicellulose (%pds)	Lignine (%pds)
Bois dur	35-40	25-30	27-30
Bois tendre	45-50	20-25	20-25
Paille	33-40	20-25	15-20
Herbe	30-50	10-40	5-20

Le réseau de fibres cellulosiques - constituant la principale partie de la paroi végétale des plantes - est inséré dans une matrice hémicellulosique, les deux étant soudés par la lignine qui confère sa résistance à la paroi. Les trois éléments de la biomasse sont intimement liés entre eux (Figure 1.1).

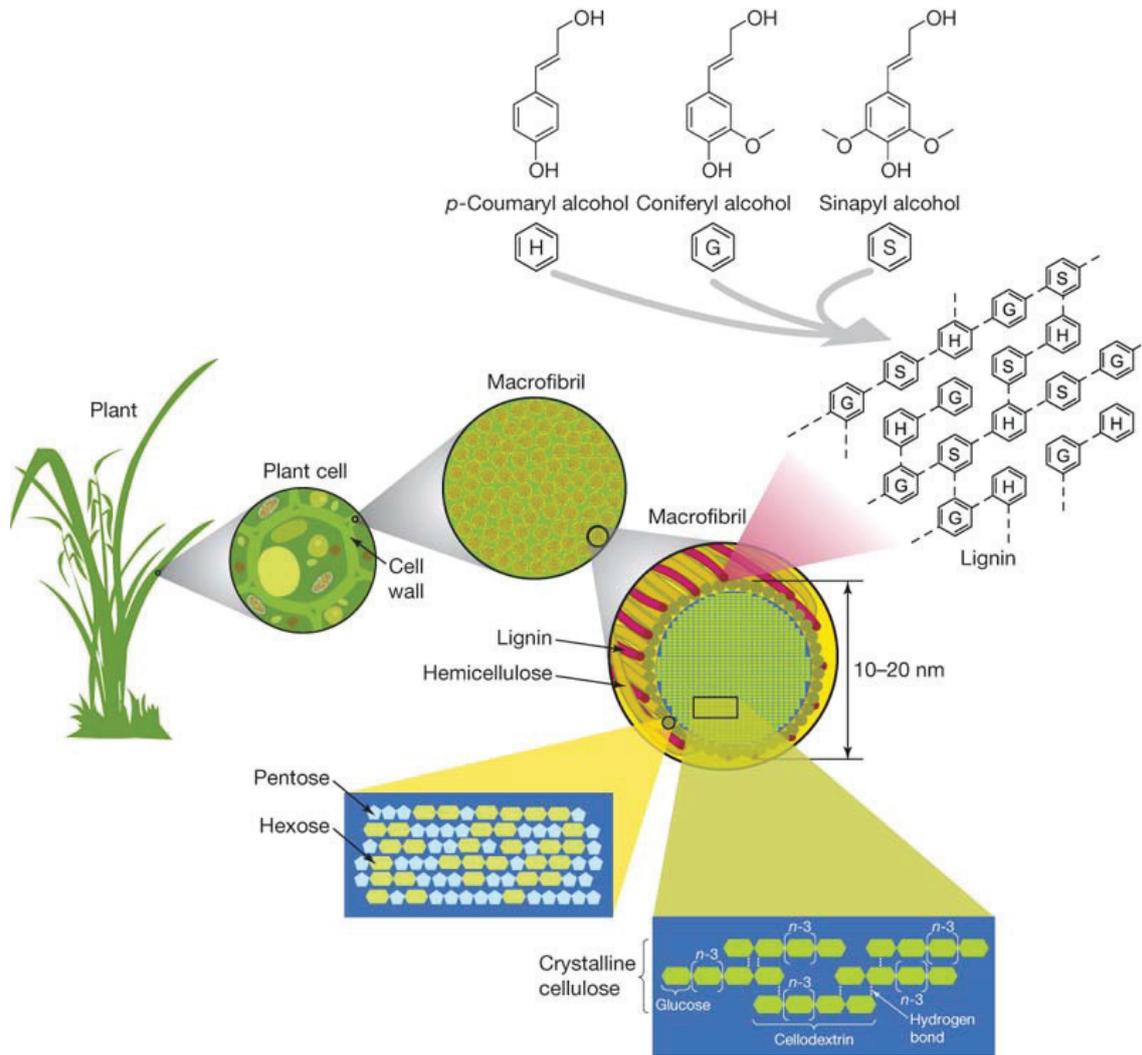


FIGURE 1.1 – Schéma de la structure de la biomasse lignocellulosique [3]

1.1.1.1 La cellulose

La cellulose est le polysaccharide le plus présent dans la nature, constituant 40 à 50 % des espèces végétales (bois et plantes). C'est un polymère semi-cristallin composé d'une chaîne linéaire de D-glucose pouvant varier de 200 à 14000 entités reliées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques (Figure 1.2). Le degré de polymérisation de la cellulose dépend de la source végétale dont est issu ce composé [4].

Des liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires confèrent à sa structure cristalline une très grande stabilité. De ce fait, c'est un composé très résistant, peu réactif et insoluble dans de nombreux solvants conventionnels. De nombreuses recherches concernent la valorisation de la cellulose et conduisent, par exemple après une hydrolyse acide menant à sa dépolymérisation, à différents produits ayant une plus grande valeur ajoutée :

- La fermentation des sucres monomériques conduit au bioéthanol [5],
- Le sorbitol issu de l'hydrogénation du glucose, monomère de la cellulose, est utilisé comme

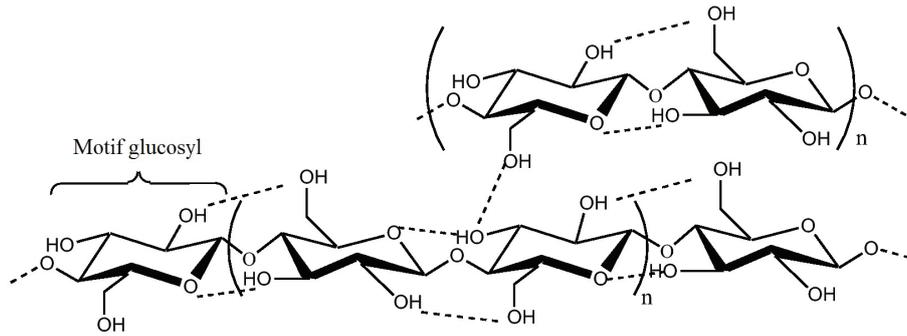


FIGURE 1.2 – Structure de la cellulose

agent sucrant dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique [6],

- Le 5-hydroxyméthylfurfural, l'acide lévulinique et l'acide formique sont produits à partir de la cellulose selon le procédé Biofine [7],
- L'oxydation du glucose mène quant à elle aux acides gluconique et glucarique, utilisés en majorité dans l'industrie chimique.

1.1.1.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les polysaccharides les plus présents dans le monde végétal après la cellulose. Elles représentent une famille de composés hétéropolysaccharidiques constitués principalement de pentoses (xylose et arabinose). La composition des hémicelluloses varie selon le végétal dont elles sont issues. Parmi les monosaccharides constituant l'hémicellulose, sont comptés des hexoses et des pentoses. Plusieurs isomères de chaque unité coexistent en solution en différentes proportions, les formes pyranose, furanose et linéaire. Les isomères sous forme pyranose des principaux monomères sont représentés dans la Figure 1.3.

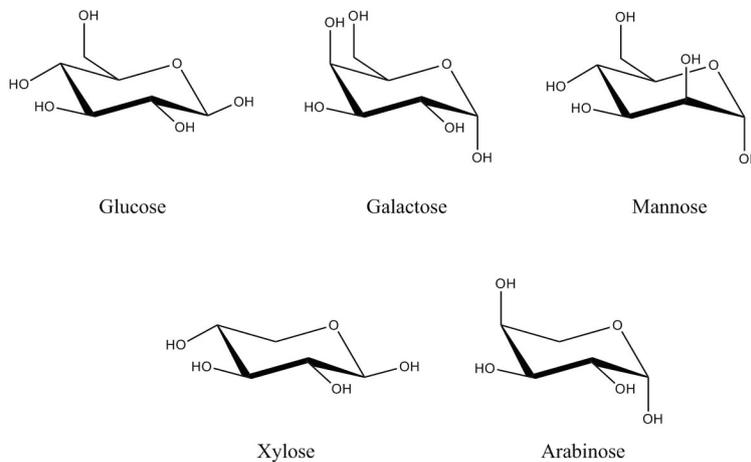


FIGURE 1.3 – Pentoses et hexoses présents dans l'hémicellulose

A l'intérieur de la cellule végétale, les hémicelluloses permettent de relier les fibres de cellulose avec la paroi cellulaire. Ce sont des liaisons hydrogène qui les relient à la cellulose et des liaisons covalentes à la lignine [3].

1.1.1.3 La lignine

La lignine est un composé essentiel de la cellule végétale car elle est responsable de la rigidité de la paroi cellulaire. C'est un polymère naturel complexe et irrégulier composé de motifs phénoliques plus ou moins méthoxylés. Le guaiacyle, l'hydroxyphényle et le syringyle - représentés dans la Figure 1.4 - sont les plus présents dans la nature en proportion variable en fonction du végétal dont est issue la lignine.

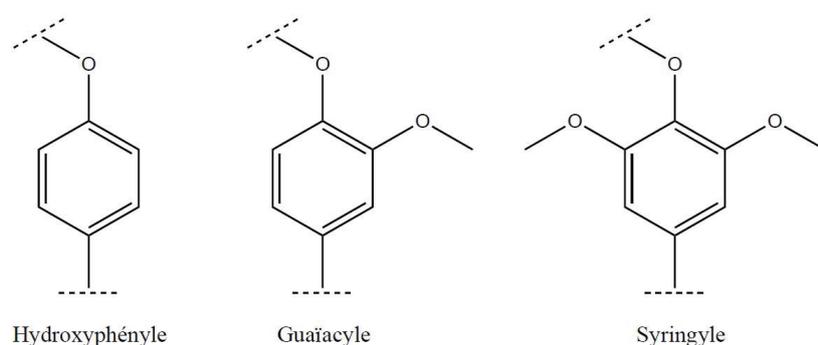


FIGURE 1.4 – Motifs phénoliques présents dans la lignine

Ces unités phénylpropane sont reliées entre elles par des liaisons C-C et C-O, de manière aléatoire et désordonnée pour former un réseau tridimensionnel. La lignine est intimement liée aux autres composés lignocellulosiques, formant notamment des liaisons ester avec l'hémicellulose via les acides féruliques. Ces liaisons sont en partie responsables des difficultés de séparation et d'isolation des différents composés lignocellulosiques.

La biomasse lignocellulosique représente une ressource importante dont les recherches ciblant son utilisation en tant que produits valorisables ne font que s'accroître. La valorisation optimale de cette biomasse passe par l'exploitation de tous ses composants. Ainsi, l'optimisation du fractionnement - consistant à isoler chacun des trois polymères en minimisant les dépenses énergétiques - et de son utilisation sont les points clés régissant son exploitation.

Les hémicelluloses sont présentées plus en détail dans la partie suivante.

1.1.2 Diversité structurelle des hémicelluloses

Les hémicelluloses, composant essentiel de la biomasse végétale, sont des polysaccharides non-cellulosiques extractibles de la paroi cellulaire secondaire en milieu alcalin principalement.

Leur structure et leur composition dépendent du végétal dont elles sont issues, et plusieurs sortes d'hémicelluloses sont répertoriées et classées selon leur diversité structurale. Le classement proposé par Ebringerova *et al.* est réalisé selon le type de sucre composant la chaîne principale [8].

Les hémicelluloses peuvent être classées en quatre groupes principaux qui sont les xyloglucanes, les xylanes, les mannanes, et les β -glucanes. D'autres hémicelluloses présentes de manière minoritaire existent également telles que les arabinanes et les galactanes.

1.1.2.1 Les xyloglucanes

Les xyloglucanes correspondent à la famille d'hémicelluloses la plus présente dans le monde végétal et ont été retrouvés dans toutes les espèces de plantes terrestres, y compris les mousses, à hauteur de 10 à 25 % [9]. Ils ont un squelette semblable à celui de la cellulose, la chaîne linéaire principale étant composée d'unités glucose liées en β -1,4 sur lesquelles viennent se greffer des entités xylose.

La chaîne linéaire est ramifiée de manière régulière par des chaînes mono-, di-, ou trisaccharidiques, ce qui permet de distinguer deux types de xyloglucanes différents suivant le nombre et la distribution de chaînes latérales y étant ramifiées.

- La structure de type "XXXG" (Figure 1.5) représente une chaîne linéaire où trois entités glucose sont ramifiées par une entité xylose (X) suivies d'une entité glucose non substituée (G). Les entités xylose peuvent à leur tour être ramifiées, par des entités galactose ou fucose (Figure 1.6).
- La structure de type "XXGG" où deux entités glucose substituées par une entité xylose (elle-même pouvant être ramifiée) précèdent deux entités glucose non substituées.

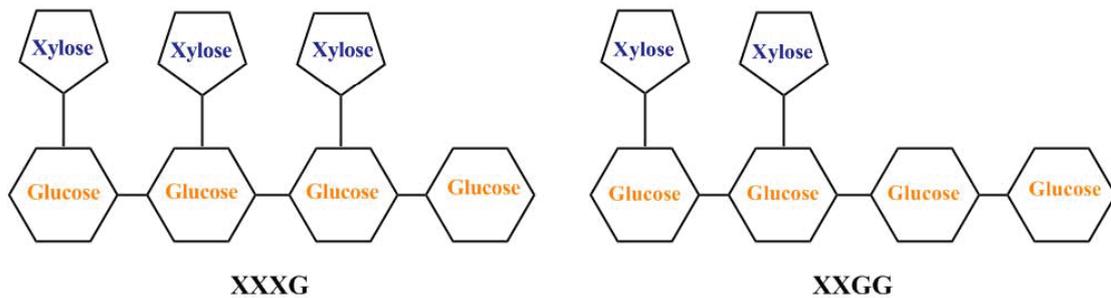


FIGURE 1.5 – Structures de segments XXXG et XXGG qui composent les xyloglucanes

Les xyloglucanes interagissent fortement avec la cellulose et forment des liaisons covalentes avec les autres composés de la paroi cellulaire, rendant leur extraction difficile [10].

1.1.2.2 Les xylanes

Les xylanes représentent une famille d'hémicelluloses très abondante, présente à hauteur de 20 à 30 % dans les bois feuillus et les herbacées, et jusqu'à 50 % dans les plantes graminées.

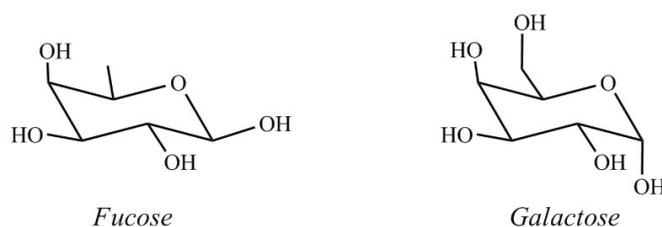


FIGURE 1.6 – Structures du fucose et du galactose

Ils entrent notamment dans la composition de la bagasse de canne à sucre, et forment une ressource renouvelable largement exploitable et disponible dans les résidus forestiers, papetiers et agricoles [11]. La technique d'extraction des xylanes influe sur leur degré de polymérisation et leur structure, mais ils possèdent tous un squelette similaire composé d'entités xylose reliées par des liaisons β -glycosidiques. Contrairement aux xyloglucanes, les xylanes ne possèdent pas une structure régulière basée sur la répétition de sous-unités oligosaccharidiques et peuvent être ramifiés par de courtes chaînes carbonées en sus des entités usuelles. Plusieurs xylanes se distinguent tout de même suivant la nature des substituants :

- Les **arabinoxylanes** correspondent à une chaîne linéaire d'entités xylose principalement porteuse de substituants arabinose,
- Les **glucuronoxylanes** sont quant à eux porteurs de substituants acide glucuronique et son dérivé *O*-méthylé,
- Les **glucuronoarabinoxylanes** peuvent être ramifiés par les deux groupes précédents (Figure 1.7),
- Les **homoxylanes** ne sont pas substitués.

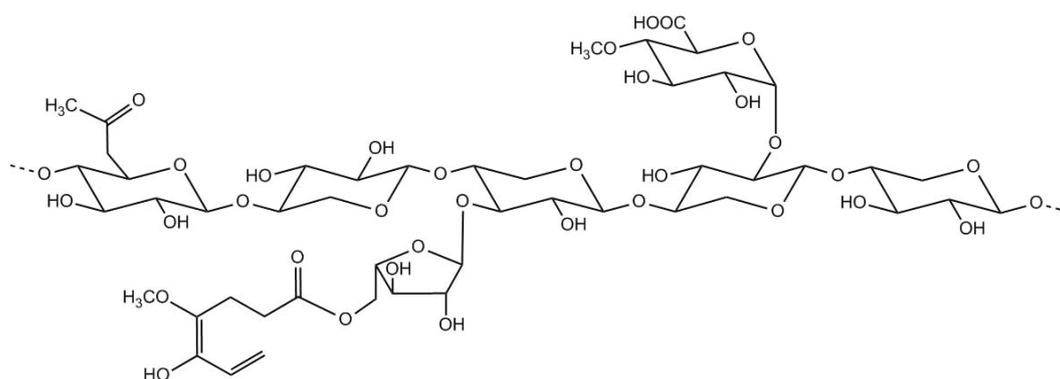


FIGURE 1.7 – Schéma partiel de la structure d'un glucuronoarabinoxylane

1.1.2.3 Les mannanes

Les mannanes sont la famille d'hémicelluloses comportant un squelette d'entités mannose, et les glucomannanes ont un squelette d'entités à la fois mannose et glucose. Ces deux hémicelluloses

ne sont pas ramifiées.

Deux familles supplémentaires se distinguent - même si leur diversité structurale est moins variée que celle des xylanes - selon les ramifications monosaccharidiques par des liaisons β -1,4 sur la chaîne linéaire. Ainsi, la chaîne linéaire principale des galactomannanes est exclusivement constituée d'unités mannose sur lesquelles viennent se greffer des résidus galactose. Ce sont des composés de stockage majeurs dans les graines de certaines légumineuses (guar par exemple (Figure 1.8)).

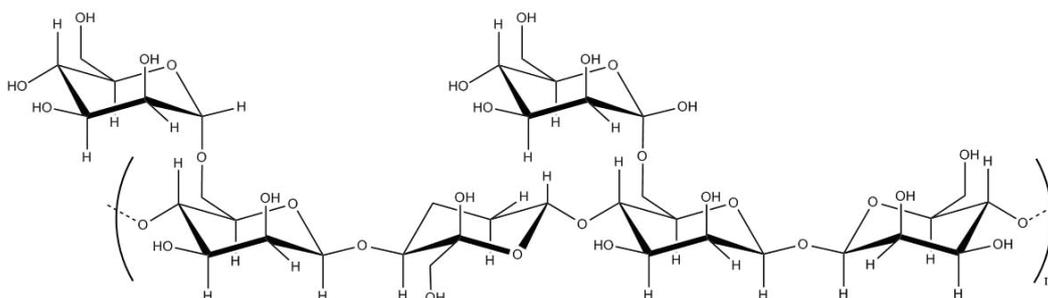


FIGURE 1.8 – Structure de la gomme de guar, un galactomannane

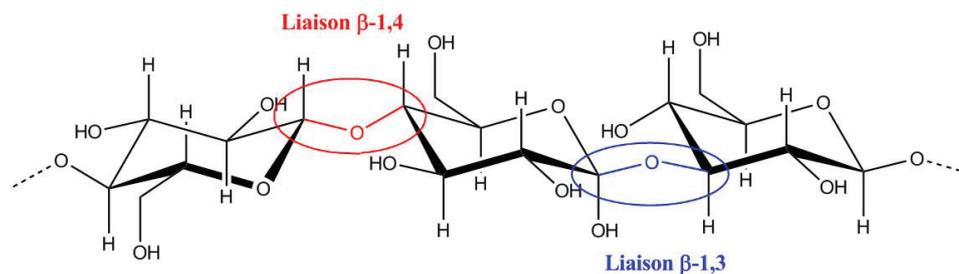
Les galactoglucomannanes quant à eux sont représentés par un squelette composé d'entités mannose et glucose sur lesquelles viennent se greffer des résidus galactose. Ils sont présents plus particulièrement dans les parois secondaires des conifères.

1.1.2.4 Les glucanes à liaisons mixtes

Les β -glucanes sont des polymères linéaires non ramifiés d'entités β -D-glucose reliées par des liaisons β -1,4 (70 %) ou β -1,3 (30 %). Les deux types de liaisons se retrouvent dans les polymères de manière régulière avec un enchaînement de deux ou trois liaisons β -1,4 - unités cellotriosyl et cellotetrasyl - séparées par une liaison β -1,3. Les β -glucanes sont présents en faible quantité dans les parois cellulaires céréalières (orge et avoine) et jouent un rôle significatif dans l'expansion de la cellule.

Un enchaînement de ce type de liaisons entre plusieurs entités glucose est représenté sur la Figure 1.9.

Il existe encore d'autres types d'hémicelluloses tels que les arabinogalactanes présents dans différentes parties du bois de mélèze par exemple, mais pas dans la paroi cellulaire. Pour cette raison, cette dernière famille n'est pas toujours considérée comme une hémicellulose en tant que telle.

FIGURE 1.9 – Liaisons β -1,4 et β -1,3 entre entités glucose

1.1.3 Analogie entre bioraffinerie et pétrorefinerie

Le pétrole et la biomasse lignocellulosique peuvent tous deux être valorisés en énergie ou en produits chimiques utiles à différentes industries (chimique, alimentaire, pharmaceutique...) De la même manière que les raffineries pétrolières permettent de transformer le pétrole afin d'obtenir des produits à plus haute valeur ajoutée, les bioraffineries transforment la biomasse en biocarburant, en énergie et en produits chimiques valorisables. Ce sont des complexes industriels où toutes les composantes de la biomasse sont valorisées. Les pétrorefineries seront concurrencées par les bioraffineries quand ces dernières proposeront sur le marché des molécules analogues par leurs propriétés et leurs usages à un prix concurrentiel.

Les **bioraffineries de première génération** emploient la biomasse alimentaire afin de la transformer en produits à valeur ajoutée. Le maïs est largement utilisé pour produire de l'éthanol par exemple et les huiles végétales sont quant à elles exploitées pour produire du biodiesel. Ces bioraffineries présentent un grand potentiel pour de nombreux secteurs, mais sont sérieusement remises en cause du fait de leur concurrence avec l'industrie agroalimentaire.

Les **bioraffineries de seconde génération** - également appelées bioraffineries lignocellulosiques - utilisent uniquement la biomasse lignocellulosique non utilisée dans l'industrie alimentaire. Ainsi, ce sont les résidus agricoles et forestiers, une fraction des déchets municipaux et les cultures énergétiques qui sont valorisées au sein de ces industries. Des biocarburants et des molécules intermédiaires pour la chimie issus de cette biomasse sont en cours de développement.

L'un des produits issus du pétrole présent dans la vie quotidienne est l'acide téréphtalique qui mène par polycondensation avec l'éthylène glycol au polyéthylène téréphtalate (PET) qui est employé dans la fabrication de nombreux composés plastiques et textiles.

Par analogie à ce PET, le polyéthylène furanoate (PEF) est synthétisé à partir de la biomasse par polycondensation de l'éthylène glycol avec l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). Ce nouveau polymère thermoplastique est développé à l'échelle pilote par Aventium (Pays-Bas) en partenariat avec des industries agroalimentaires [12]. En plus d'être produit à partir de la biomasse, le PEF posséderait des propriétés mécaniques et des propriétés barrières aux gaz (CO_2 ,

H₂O et O₂) supérieures à celles du PET [12]. Ce PEF est l'un des produits cibles du projet Pentoval, le projet dans lequel s'inscrit cette thèse.

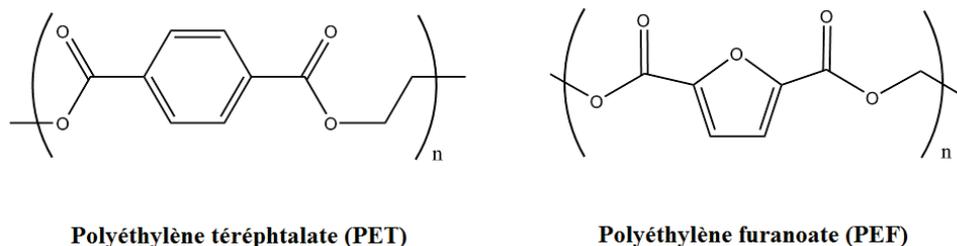


FIGURE 1.10 – Structures du PET et du PEF

1.1.4 Le projet PENTOVAL

1.1.4.1 Présentation du projet

PENTOVAL est le consortium dans lequel s'inscrit le projet de cette thèse. Dans le contexte actuel où les ressources pétrolières s'amenuisent, il a pour but la production de produits chimiques à haute valeur ajoutée en provenance de la biomasse lignocellulosique.

Les fractions cellulosiques des résidus agro-industriels commencent à trouver des voies de valorisation sous forme de carburants de deuxième génération. Cependant, les fractions lignine et hémicellulosique qui représentent une part plus faible mais non négligeable de la biomasse (de 20 à 50 %) sont peu étudiées.

Le projet PENTOVAL se focalise donc sur la valorisation des hémicelluloses pour des applications à haute valeur ajoutée et ce, selon les principes de la chimie verte. L'objectif final est d'aboutir à une bioraffinerie de la matière première végétale proposant des produits finis diversifiés.

Les sources lignocellulosiques étudiées sont la bagasse de la canne à sucre, le son de blé, la pulpe de betterave et le bois de hêtre. Certains de ces résidus (son et pulpe) sont utilisés dans l'alimentation animale, mais cette voie étant en déclin, il est intéressant d'apporter une valorisation innovante.

Les caractéristiques concernant la production française et la composition de ces sources lignocellulosiques et de leurs résidus sont présentées dans le Tableau 1.2.

Le bois constitue une source à valoriser très hétérogène. Ainsi, si le bois de bouleau, de chêne ou de châtaignier est utilisé dans les industries papetières, l'essence de hêtre est très peu utilisée aujourd'hui. En effet, seul un quart du volume mobilisable de bois de cette espèce est exploité aujourd'hui, en grande partie en énergie, ce qui représente une sous-valorisation. La valorisation des hémicelluloses contenues dans cette ressource permettrait de mieux l'exploiter.

TABLE 1.2 – Caractéristiques du blé, de la betterave et de la canne à sucre

	Blé	Betterave	Canne à sucre
Exploitation (tonnes/hectare)	7	90	90
Récolte française (milliers de tonnes)	70000	34000	2000 (la Réunion)
Co-produit	Son	Pulpe	Bagasse
Volume (milliers de tonnes)	14000	1900	280
Cellulose (%)	34	47	50
Hémicellulose (%)	57	47	25
Lignine (%)	9	5	25

1.1.4.2 Une étape du projet : du xylose au FDCA

Le projet a donc pour but l'extraction et la valorisation des hémicelluloses de co-produits lignocellulosiques. Afin qu'il soit rentable, les fractions cellulosique et lignine seront également valorisées suivant le degré de destruction résultant du procédé d'extraction. Les xylanes et autres hémicelluloses seront donc extraits de la fraction hémicellulosique afin d'obtenir les monomères qui permettront de suivre le schéma réactionnel indiqué sur la Figure 1.11 menant à l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA).

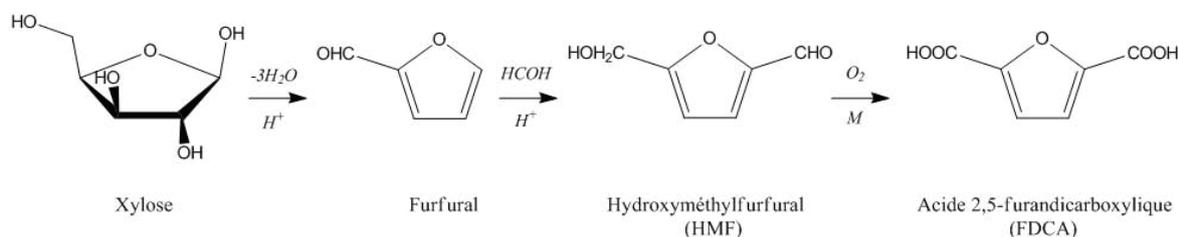


FIGURE 1.11 – Transformation du xylose en FDCA

– Production de l'acide 2,5-furandicarboxylique

Le FDCA est produit à partir de l'oxydation du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) sur catalyseur métallique supporté. Cette réaction se fait en plusieurs étapes faisant intervenir trois intermédiaires réactionnels comme montré sur la Figure 1.12.

Lors de la première étape de la réaction, deux intermédiaires réactionnels sont formés. Le diformylfurane (DFF) est issu de la déshydrogénation oxydante du groupe hydroxyméthyle du 5-HMF, et la fonction aldéhyde de ce dernier s'oxyde pour mener à l'acide 5-hydroxyméthyl-2-furancarboxylique (HMFCFA). La fonction alcool du HMFCFA est alors déshydrogénée sous air, et la fonction aldéhyde du DFF est oxydée, chacune menant à l'acide 5-formyl-2-furancarboxylique (FFCA), qui par une oxydation donne l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). Cette réaction a

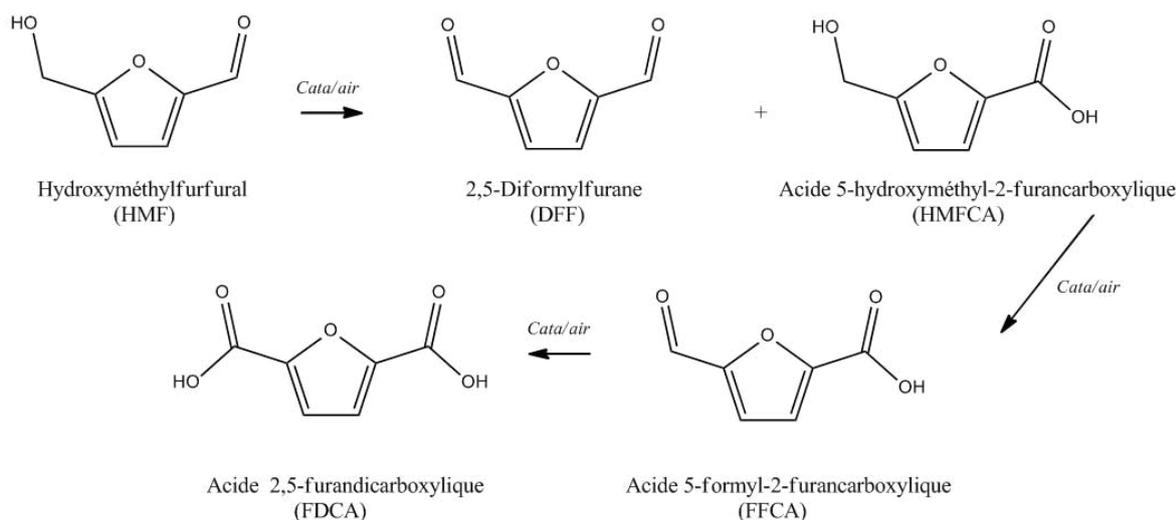


FIGURE 1.12 – Transformation du 5-HMF en FDCA

surtout lieu en phase aqueuse avec des solutions diluées en 5-HMF, notamment afin de pallier le problème de la faible solubilité du FDCA dans l'eau.

Des catalyseurs homogènes en milieu organique sont utilisés pour mener à bien cette réaction mais les catalyseurs hétérogènes de type métaux supportés leur sont préférés. Le platine et le palladium supportés sur charbon ou alumine permettent d'obtenir une sélectivité de 99 % en FDCA à conversion totale du 5-HMF. Ces études se passent essentiellement en milieu alcalin (pH compris entre 7,5 et 9) et dans des conditions douces (température inférieure à 100°C, pression en dioxygène de l'ordre de 3 bars, 6 heures de réaction) [13–15].

Quand l'or est utilisé comme métal supporté, il est nécessaire de travailler en milieu alcalin plus concentré (jusqu'à quatre fois plus que précédemment) et à plus haute température (130°C). Mais ces conditions permettent d'aboutir à la même gamme de résultats (99 % de sélectivité en FDCA à conversion totale) [16–19]. Des conditions similaires sont appliquées en présence de ruthénium [20, 21].

Plus récemment, un catalyseur bimétallique platine-bismuth supporté sur charbon a été mis au point et permet d'obtenir - en utilisant Na_2CO_3 comme base - un rendement de 100 % en FDCA pour une conversion totale du 5-HMF en seulement 2 heures de réaction [22].

– Production du 5-HMF à partir du glucose

Au sein du projet PENTOVAL, le choix s'est porté sur la valorisation des pentoses devant celle des hexoses pour la production du FDCA. Les deux voies sont possibles, et mènent toutes deux au 5-HMF.

Les premiers travaux concernant la synthèse du 5-HMF à partir du glucose datent de 1895 [23] et n'ont cessé d'augmenter depuis. De nombreuses recherches ont été menées sur les conditions

expérimentales dans le but d'obtenir de manière sélective l'hydroxyméthylfurfural.

Le milieu purement aqueux s'étant avéré être non sélectif car favorisant la formation d'oligomères (humines), le recours aux solvants organiques a été largement étudié depuis 1980. Ainsi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide (DMF) et l'acétone ont été reportés comme solvants efficaces de réaction [24]. Par ailleurs, travailler en milieu biphasique organique/aqueux permet l'extraction *in-situ* du 5-HMF au fur et à mesure de sa formation. Les solvants d'extraction privilégiés sont la méthylisobutylcétone (MiBK), le 2-butanol ou le toluène. L'ajout de DMSO à la phase aqueuse, tout comme la présence de sels, permet d'augmenter l'efficacité du solvant d'extraction, un rendement en 5-HMF de 42 % pouvant alors être atteint. Afin d'éviter la réhydratation du 5-HMF en humines, l'entraînement à la vapeur du 5-HMF formé a également été étudié [25]. Cette synthèse du 5-HMF en milieu biphasique a été décrite pour la première fois par la société Roquette [26] et plus récemment par Dumesic *et al.* [27].

Moreau *et al.* ont rapporté que l'emploi de liquides ioniques permettrait de rendre la réaction totale et d'obtenir un rendement de l'ordre de 90 % en 5-HMF [28]. Dans un souci de développer une voie d'accès durable à cette molécule, des catalyseurs hétérogènes acides tels que les phosphates métalliques et l'acide niobique sont étudiés préférentiellement [29, 30]. Lors de ces recherches, il s'est avéré que les sites acides de Lewis - tout comme les sites basiques - présents à la surface des catalyseurs favoriseraient l'isomérisation du glucose en fructose alors que les sites acides de Brønsted permettent la déshydratation du fructose en 5-HMF [31]. La réactivité du fructose étant supérieure à celle du glucose, et ce dernier étant présent majoritairement dans la fraction cellulosique, les deux étapes d'isomérisation puis de déshydratation sont donc nécessaires.

Des catalyseurs amphotères (de type TiO_2 anatase) sont également étudiés, leurs sites basiques favorisant l'isomérisation aldose-cétose et leurs sites acides la déshydratation du fructose en 5-HMF [32] (Figure 1.13).

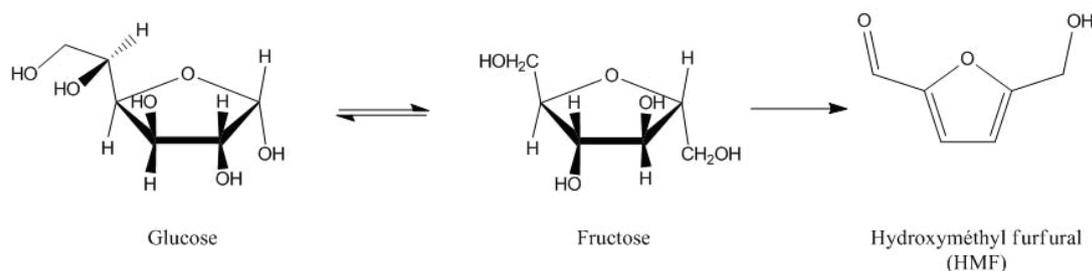


FIGURE 1.13 – Glucose - Fructose - 5-HMF

Encore aujourd'hui, la voie glucose-5-HMF est largement étudiée. Dans un milieu purement aqueux, la sélectivité du 5-HMF est limitée par la formation d'humines et conduit à un rendement de l'ordre de 30 % avec une masse de catalyseur comparable à celle du sucre [33]. Ces conditions sont difficilement exploitables d'un point de vue industriel et c'est pourquoi la production du

5-HMF n'est pas encore mature, malgré les nombreuses tentatives très récentes [34].

– *Production du 5-HMF à partir du furfural*

La réaction d'hydroalkylation du furfural (FF) donnant le 5-HMF est relativement peu étudiée. Elle a néanmoins fait ses preuves notamment avec l'utilisation de zéolithes comme l'ont fait Lecomte *et al.* qui rapportent une sélectivité maximale de 50 % en 5-HMF [35]. Cette réaction est une réaction de substitution nucléophile catalysée par des acides de Brønsted et/ou de Lewis. Elle se fait préférentiellement en position 5 sur le noyau furanique par ajout de formaldéhyde aqueux et est peu sélective à cause de réactions secondaires de dimérisation ou de polymérisation.

L'effet de catalyseurs homogènes aussi bien inorganiques (HCl, HF, AlCl₃...) qu'organiques (acide paratoluènesulfonique...), sur l'hydroxyalkylation des dérivés furaniques a été étudié. En opérant à température ambiante avec une concentration initiale en substrat faible, ces acides ne conduisent qu'à des sélectivités modérées [36]. Plus récemment, des catalyseurs hétérogènes comme des résines acides de type Amberlyst et des zéolithes acides (HY, H-MOR, ZSM-5) ont été décrits comme efficaces pour substituer les dérivés furaniques, la sélectivité en 5-HMF restant cependant limitée [35, 37].

C'est cette voie de production du 5-HMF qui a été choisie dans le projet puisque la matière première disponible est riche en hémicellulose, elle même constituée en grande partie d'entités xylose. La déshydratation du xylose en milieu acide sulfurique permettant l'obtention du furfural - intermédiaire à la base de nombreux composés chimiques - est une réaction déjà industrialisée de longue date et en partant directement de biomasses solides. L'étude de cette réaction en substituant l'acide sulfurique homogène par un catalyseur solide acide fait l'objet principal de cette thèse et sera donc détaillée par la suite.

1.2 Production industrielle du furfural

Le furfural est le précurseur de nombreux composés furaniques et se trouve impliqué dans de nombreuses synthèses catalytiques menant à des produits chimiques à plus forte valeur ajoutée.

1.2.1 Utilisations et applications du furfural

– *Solvant*

Grâce à sa grande solubilité dans de nombreux solvants organiques et du fait qu'il soit facilement recyclable par distillation, le furfural est largement utilisé dans l'industrie, notamment pour dissoudre les composés aromatiques et autres oléfines insaturées. De nombreuses entreprises l'utilisent comme solvant lors du raffinage de lubrifiants (Texaco, Inde), ainsi que pour produire des huiles de moteur de grande qualité avec des propriétés visqueuses optimisées. Les composés

aromatiques, polaires et les mercaptans sont extraits du pétrole grâce à une extraction au furfural qui peut également être utilisé comme agent décolorant pour les colophanes [38].

Le furfural peut également être utilisé lors de la production de résines phénoliques, et plus largement lors de la fabrication de composés pour les industries automobile et sidérurgique, où il est connu comme étant un solvant réactif [39].

– *Plateforme chimique*

Par ailleurs, outre son utilisation en tant que tel, le furfural est largement employé comme précurseur lors de la synthèse de nombreux composés furaniques et d'alcools comme le montre la Figure 1.14.

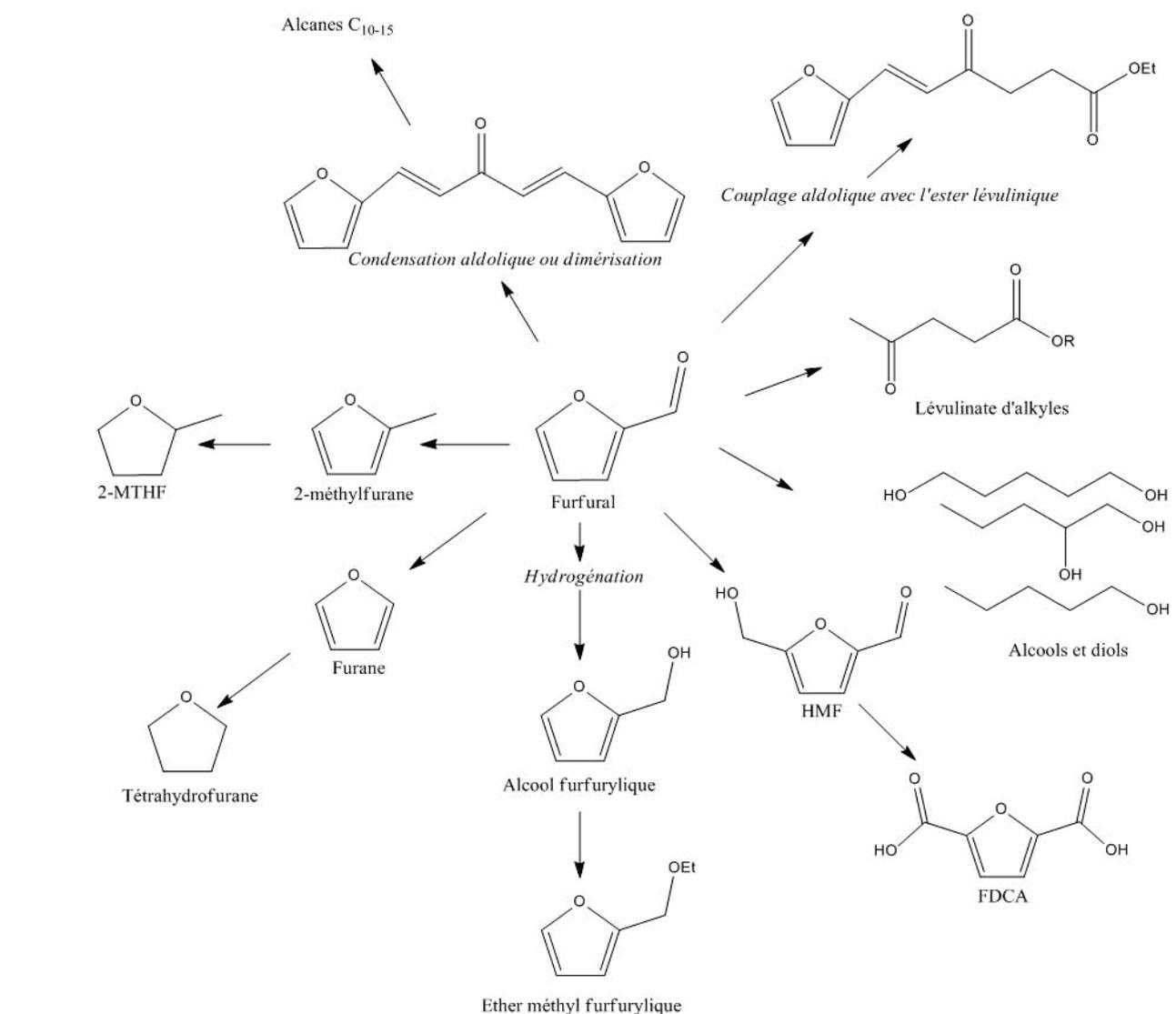


FIGURE 1.14 – Quelques composés pouvant être issus du furfural [40–43]

1.2.2 Procédés industriels pour la préparation du furfural

Le furfural est produit à l'échelle mondiale par le traitement de la biomasse hémicellulosique en milieu acide.

La Chine, l'Afrique du sud et la République Dominicaine rassemblent à eux trois plus de 85 % de la production mondiale de furfural, le reste de la production se répartissant entre Europe de l'ouest, Asie et États-Unis. La Chine est l'acteur dominant du marché représentant à elle seule plus de 80 % des capacités mondiales de production - et ce avec une croissance annuelle de 6 % prévue entre 2011 et 2016 - et 72 % de la consommation mondiale du furfural. Le prix du furfural sur le marché fluctue fortement en fonction de l'offre et de la demande. En 2011, une tonne de furfural était vendue \$1800 environ pour un coût de fabrication allant jusqu'à \$800 et pour une tonne de biomasse achetée environ \$400 [38].

Plusieurs procédés industriels existent pour la production du furfural, à l'échelle industrielle ou pilote et sont décrits par la suite.

– *Procédé Quaker Oats*

En 1832, Döbereiner, un chimiste allemand, fut le premier à isoler le furfural, et en 1840 Emmet découvrit qu'il était possible de le produire à partir de substances végétales [44]. C'est en 1921 que l'entreprise américaine Quaker Oats commence à produire le furfural de manière industrielle dans un réacteur discontinu en utilisant de l'acide sulfurique concentré (de 3 % à 12 %) comme catalyseur. Leur procédé combine un long temps de séjour (5 heures), une température modérée (153°C) et une distillation finale pour atteindre des rendements de l'ordre de 45 % en furfural. Malgré les inconvénients liés à ce procédé tels que la corrosion engendrée par l'utilisation d'un acide homogène fort et la nécessité du traitement de rejets très acides, ce procédé est encore largement utilisé aujourd'hui [45, 46].

– *Procédé Supra Yield*

De nombreux pilotes (procédés Agrifurane, Escher Wyss, Rosenlen, Stake) utilisent l'entraînement à la vapeur pour extraire le furfural et limiter les réactions secondaires qui le dégradent. Le procédé SupraYield développé en Afrique du Sud à partir d'un brevet de Zeitsh n'utilise pas cette technique, mais favorise un temps de contact court et un système de compression/décompression pour extraire le composé une fois formé. L'acide orthophosphorique est décrit comme un catalyseur plus efficace et moins corrosif pour obtenir de 50 à 70 % de furfural avec une production annuelle de 1 100 tonnes/an [47, 48].

– *Procédé Vedernikov's*

Un autre pilote industriel est le procédé Vedernikov's qui utilise l'acide sulfurique pour frac-

tionner la biomasse et pour augmenter la vitesse de dégradation des pentoses. Le procédé permettrait ainsi d'obtenir de 55 à 75 % de rendement en furfural, représentant une production annuelle de 1650 tonnes/an. Le rendement total de l'installation est grandement amélioré par la valorisation de la fraction cellulosique en bioéthanol [49, 50].

Le Tableau 1.3 récapitule les différentes conditions utilisées dans les procédés industriels présentés pour la production du furfural à partir d'hémicellulose.

TABLE 1.3 – Procédés industriels pour la production du furfural

Procédé	Réacteur	Catalyseur	Temp. (°C)	Durée de réaction - Temps de résidence
Quaker Oats	Fermé	H ₂ SO ₄ dilué	153	5 heures
Agrifurane	Fermé	H ₂ SO ₄	177-161	-
Vedernikov's	Fermé	H ₂ SO ₄	-	-
SupraYield	Fermé	H ₃ PO ₄	200	-
Quaker Oats	Continu	H ₂ SO ₄	184	1 heure
Escher Wyss	Continu	H ₂ SO ₄	170	45 min
Rosenlew	Continu	Acides formés <i>in-situ</i>	180	120 min

1.3 Etat de l'art de la déshydratation du xylose en furfural

Sur l'ensemble de la chaîne de réactions de l'hémicellulose en produits tel que le PEF, la déshydratation du xylose en furfural est la réaction qui a été étudiée lors de cette thèse. Comme vu précédemment, c'est une réaction développée industriellement depuis les années 1920 et largement reportée dans la littérature depuis les années 1990.

1.3.1 Mécanismes réactionnels

La transformation du xylose en furfural est une réaction difficile, très dépendante des conditions réactionnelles. Plusieurs études mécanistiques ont été proposées et sont présentées par la suite.

1.3.1.1 Du xylose au furfural...

Les pentoses possèdent deux énantiomères (D et L) existant sous forme pyranose, furanose ou linéaire. Les deux formes cycliques possèdent deux tautomères (α et β) accessibles respectivement par mutarotation du sucre. Selon Cui *et al.*, et dans le cas du xylose en solution, ce serait la forme pyranose qui prédomine, même si toutes les conformations coexistent [51]. Ces différentes conformations possibles du D-xylose sont présentées dans la Figure 1.15.

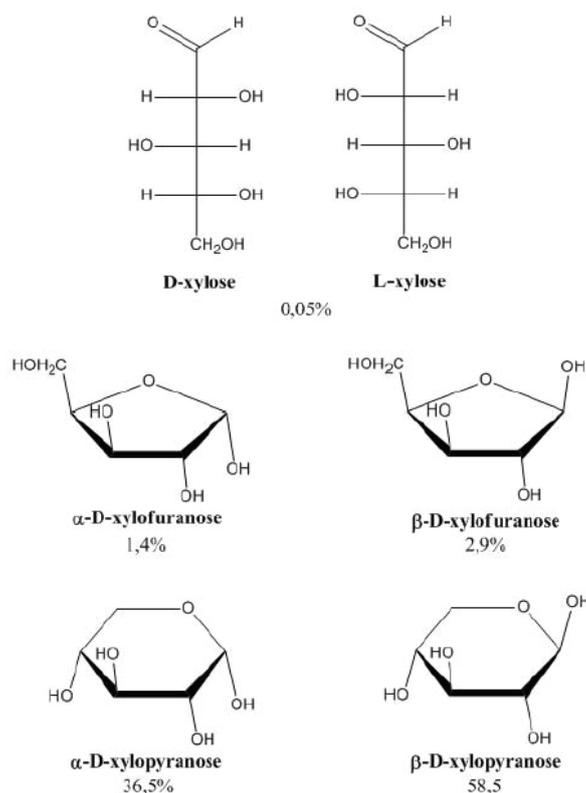


FIGURE 1.15 – Isomères, tautomères du D-xylose et distribution en solution aqueuse (%)

Plusieurs études ont été menées concernant le mécanisme de la déshydratation du xylose en furfural mais il n'est pas définitivement établi à ce jour. Plusieurs conformations du sucre ont été étudiées comme différents points de départ possibles pour la réaction, souvent catalysée par des acides.

En 1969, Garrett est le premier à proposer un mécanisme de réaction à partir de la forme pyranose qui s'ouvre dès la première étape intermédiaire. Selon lui, le ribose est le pentose le plus réactif devant le xylose, le lyxose et enfin l'arabinose. Le mécanisme décrit propose deux intermédiaires réactionnels acycliques qui mènent à la formation du furfural [52]. Des recherches ultérieures proposent également un mécanisme faisant intervenir la forme linéaire du xylose. Ainsi, selon O'Neill *et al.*, la molécule de xylose s'ouvrirait grâce à un proton apporté par un catalyseur acide puis se déshydraterait pour mener au furfural qui peut alors se réhydrater en acide organique ou subir une oligomérisation, formant de nombreux produits secondaires [53].

Marcotullio *et al.* ont rapporté plusieurs travaux dans lesquels le xylose subirait une éno-lisation, l'étape déterminante, et serait suivie par trois déshydratations, chacune amorcée par une protonation [54, 55].

Une étude plus récente proposée par Rasmussen *et al.* en 2014 suggère deux mécanismes, l'un faisant intervenir la forme cyclique, l'autre la forme acyclique du xylose, le point de départ commun étant la forme pyranose. L'étape déterminante serait ici la protonation du groupe hydroxyle en position 2 du xylopyranose menant à un mécanisme cyclique, en compétition avec la

protonation de l'oxygène du cycle pyranose conduisant à un schéma réactionnel faisant intervenir la forme linéaire [56].

Les intermédiaires réactionnels intervenant dans ces propositions de mécanismes n'ont pas été détectés expérimentalement. D'autres travaux basés sur des calculs de chimie quantique et des simulations moléculaires dynamiques ont été menés. Ainsi, Nimlos *et al.* ont étudié différents chemins réactionnels possibles intégrant les formes linéaire ou cyclique du xylose. En s'appuyant sur les structures et les énergies des états de transition des différents intermédiaires réactionnels et des produits, ils proposent le mécanisme représenté par la Figure 1.16. Le xylose serait initialement sous forme pyranose et subirait une protonation suivie d'une perte de molécule d'eau. L'oxygène du cycle attaquerait ensuite le carbocation ainsi formé et deux molécules d'eau supplémentaires seraient perdues, formant ainsi le furfural. L'énergie d'activation de la première étape de ce mécanisme serait de 17 kcal.mol^{-1} alors que les intermédiaires des autres mécanismes auraient une énergie d'activation supérieure à 27 kcal.mol^{-1} [57, 58].

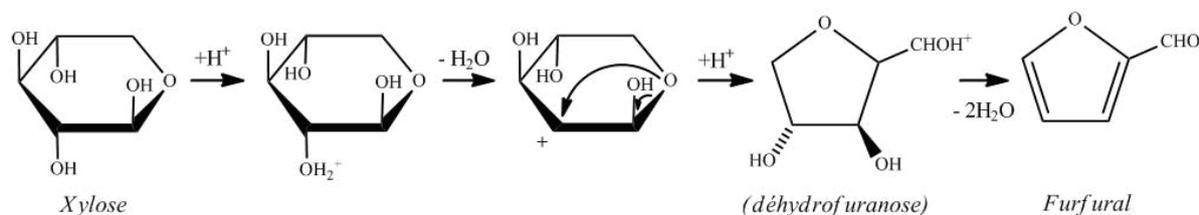


FIGURE 1.16 – Mécanisme de déshydratation du xylose en furfural proposé par Nimlos *et al.* en 2005.

Antal *et al.* et Binder *et al.* supposent également que la forme pyranose est le point de départ du mécanisme alors que Ahmad *et al.* proposent le xylofuranose comme molécule initiale [59–61].

1.3.1.2 ...en passant par le xylulose

Si la plupart des mécanismes proposés font intervenir des intermédiaires réactionnels qui n'ont pas été clairement identifiés, des études récentes font intervenir un isomère du xylose comme élément clé de la réaction. Le xylose s'isomériserait en xylulose qui se déshydraterait en furfural, par analogie à la réaction de déshydratation du glucose en 5-HMF qui passe par son isomère fructose, plus réactif. Le mécanisme de cette dernière réaction est établi ainsi que la nécessité des sites acides de Lewis (ou basiques) pour isomériser le glucose et des sites acides de Brønsted pour déshydrater le fructose.

Choudhary *et al.* sont parmi les premiers à avoir montré qu'en présence d'acides de Brønsted (HCl) le xylulose se déshydrate plus rapidement en furfural que le xylose, et que les acides de Lewis (CrCl_3 , $\text{Sn-}\beta$) sont efficaces pour l'isomérisation du xylose en xylulose, et également en lyxose mais en plus faible proportion [62, 63]. De même, Suzuki *et al.*, Li *et al.* et Agirrezabal-Telleria *et al.* ont étudié l'importance de la présence des sites acides de Lewis et des sites acides

de Brønsted pour augmenter les rendements de la déshydratation du xylose passant par l'isomérisation du sucre comme montré sur la Figure 1.17. La constante de vitesse k'_1 correspondant à l'isomérisation xylose-xylulose est plus élevée que la constante k_1 de la transformation directe du xylose en furfural [64–66]. Weingarten *et al.* ont approfondi l'étude en montrant que les sites de Lewis catalysaient aussi les réactions secondaires d'oligomérisation entre le xylose et le furfural formé [67].

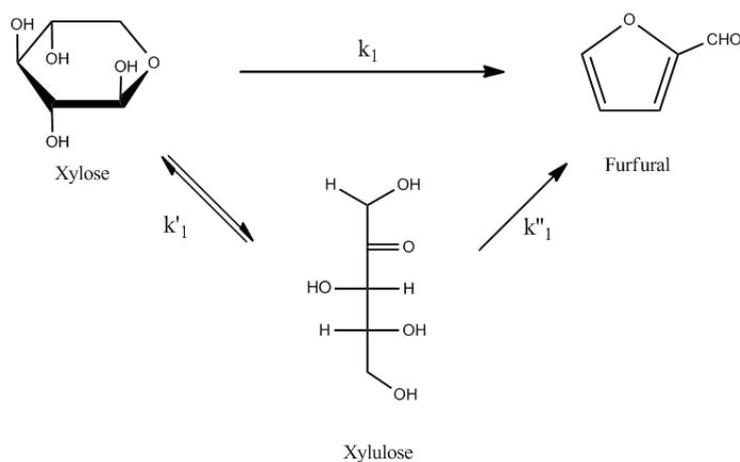


FIGURE 1.17 – Xylose - Xylulose - Furfural

La balance entre le nombre de sites acides de Lewis permettant l'isomérisation du xylose et le nombre de sites acides de Brønsted nécessaires à la déshydratation du xylulose (et celle directe du xylose) semble être un point clé pour obtenir une sélectivité maximale en furfural.

1.3.2 Réaction en réacteur fermé

De nombreux catalyseurs - homogènes et hétérogènes - ont été étudiés au cours des dernières années pour déshydrater le xylose en furfural, et l'influence de nombreux paramètres - température, pression, solvant d'extraction, concentration, espèces en solution... - a été étudiée. Les procédés industriels utilisés aujourd'hui pour la production du furfural utilisent principalement des réacteurs fermés et des acides homogènes. Si l'acide sulfurique est le catalyseur le plus ancien utilisé pour déshydrater le xylose, c'est aussi le plus efficace dans les procédés industriels actuels, même si de nombreux autres acides homogènes sont encore à l'étude. Ces catalyseurs sont présentés ici et la description de chaque famille sera suivie d'un tableau récapitulatif regroupant les conditions et les résultats expérimentaux.

1.3.2.1 Catalyseurs homogènes

– *Acides minéraux*

Après le procédé Quaker Oats établi en 1921, Heuser *et al.* ont montré que l'acide sulfurique - et à moindre mesure l'acide chlorhydrique - était le catalyseur le plus efficace pour la déshydratation du xylose en furfural. Ce type d'étude a été repris en 1991 par Riera *et al.* qui ont montré que le furfural pouvait être obtenu dans des conditions relativement douces (140°C - 3 à 15 bars) avec H₂SO₄ [68, 69].

L'intérêt porté à l'acide sulfurique comme acide minéral fort a diminué quand il s'est avéré que l'acide chlorhydrique menait à de meilleures sélectivités en furfural (34 % pour H₂SO₄ et 41 % pour HCl) [70, 71]. D'après ces études, l'acide sulfurique mène à de fortes conversions du xylose mais il pourrait sulfoner le cycle furanique et ainsi donner des sous-produits, ce qui diminuerait la sélectivité en furfural [72]. L'acide nitrique quant à lui conduit à de très faibles sélectivités dans des conditions similaires, alors qu'un acide plus faible tel que l'acide phosphorique permet d'améliorer la sélectivité du furfural de 7 % (7 % et 48 % de sélectivité en furfural pour HNO₃ et H₃PO₄ respectivement) [73]. La concentration de l'acide a son importance comme ont pu le montrer Rong *et al.* Ainsi, le rendement en furfural augmente linéairement avec la concentration en acide sulfurique jusqu'à 10 %pds. Au-delà de cette concentration, le rendement chute brusquement, probablement à cause de réactions de sulfonation qui diminueraient la stabilité du furfural [74].

En plus de la concentration en acide, les résultats dépendent des conditions expérimentales, les meilleurs étant obtenus pour une température comprise entre 140 et 180°C. De plus, les acides minéraux sont rarement utilisés seuls. En effet, dans de nombreuses études académiques, ils sont associés soit à un solvant organique permettant d'extraire *in-situ* le furfural formé, soit à des sels inorganiques eux même utilisés avec un solvant d'extraction, soit à un chauffage par micro-ondes permettant une montée en température plus rapide du réacteur et favorisant dans certains cas l'hydrolyse acide des matières premières (paille de blé). Dans ces cas, les acides minéraux mènent à des conversions du xylose et des rendements en furfural plus élevés [73, 75–77].

– *Acides organiques*

Bien que les acides minéraux soient toujours utilisés industriellement, des substituts à ces catalyseurs homogènes, efficaces pour transformer le xylose en furfural, sont recherchés. En effet, ces acides engendrent des contraintes environnementales liées à la corrosion qu'ils induisent et à leur toxicité, et c'est pourquoi des acides organiques sont étudiés dans le but de les substituer.

Lehnen *et al.* ont étudié le mélange acide acétique/acide formique pour la production du furfural, ainsi que pour le procédé papetier Formacell. Il s'avère que ce mélange - en plus de catalyser la déshydratation des sucres - permettrait de stabiliser le furfural et le 5-HMF en empêchant les réactions d'oxydations secondaires [78].

TABLE 1.4 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence d'un acide minéral

Source	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF (%)	Ref.
Xylose	140	DMSO/DCM ou DMSO/MiBK+2- butanol	H ₂ SO ₄	91	[70]
Xylose	170	eau/MiBK	HCl	85	[71]
Xylose + xylan	180	eau	H ₂ SO ₄ , HCl, H ₃ PO ₄	72	[73]
Biomasse	150	eau/toluène	H ₂ SO ₄	70	[75]
Xylose	170	eau/CPME	H ₂ SO ₄ , NaCl	80	[76]
Hémicellulose	170	eau/ <i>sec</i> -butylphénol	HCl	78	[77]
Xylose	-	eau/toluène	H ₂ SO ₄ + sels	83	[74]

L'acide acétique et l'acide formique peuvent tous les deux être formés à partir de la dégradation du furfural (et du 5-HMF) et sont également des sous-produits de l'hydrolyse des pentoses. Ils peuvent ainsi être utilisés comme catalyseurs déjà présents dans le milieu réactionnel. De plus, ils sont faiblement corrosifs et facilement recyclables. C'est grâce à ces avantages que l'acide formique a été choisi comme catalyseur efficace pour la formation du furfural par Yang *et al.* qui obtiennent un rendement en furfural de 74 % avec une concentration optimisée en acide formique de 10 g.L⁻¹ ; ainsi que par Lamminpää *et al.* qui obtiennent également des résultats satisfaisants [79, 80]. L'acide acétique n'a pas été étudié comme catalyseur seul pour produire le furfural - il l'a été pour l'hydrolyse des hémicelluloses [81] -, mais a été utilisé comme régulateur de pH par Park *et al.* [82].

Plus récemment, l'acide méthanesulfonique (AMS) a été comparé à l'acide sulfurique par Rackemann *et al.*, toujours dans le souci de réduire l'impact environnemental du procédé. Dans les mêmes conditions que pour les études avec H₂SO₄, l'AMS apparaît comme moins efficace pour transformer le xylose. Afin d'observer une amélioration des résultats avec l'AMS, il faut se placer dans des conditions plus dures en température (minimum 180°C). L'AMS permet donc d'obtenir un rendement de 64,6 % en furfural là où l'acide sulfurique à iso-concentration (0,25 M) ne donne que 62,1 %. Le gain en rendement n'est pas important - de 2,5 % - mais ce catalyseur présente d'autres avantages comme sa toxicité moindre et sa possibilité de recyclage accrue [83]. Il faut tout de même noter que les rendements les plus élevés en furfural sont souvent associés à l'utilisation d'un solvant d'extraction, ou à un liquide ionique.

TABLE 1.5 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence d'un acide organique

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF (%)	Ref.
Xylose	100	liquide ionique	AMS	-	[84]
Xylose	130-220	eau/MiBK	acide formique	68	[80]
Xylose	140-240	eau	acide acétique	52	[82]
Xylose	190	eau/nitrotoluène	aide formique	74	[85]
Xylose + Glucose	180	eau	AMS	65	[83]

– Sels inorganiques et liquides ioniques

Tous ces catalyseurs acides homogènes sont rarement utilisés seuls dans le milieu réactionnel. Parmi les techniques additionnelles utilisées, l'ajout de sels inorganiques dans le réacteur a été étudié et il semblerait que leur présence permet de favoriser la déshydratation du xylose. Les sels comme le chlorure de fer (III) et les chlorures de chrome (II) et (III) s'avèrent être les plus efficaces en association avec l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. D'après Liu *et al.*, les sels inorganiques permettraient d'accélérer la conversion du xylose. Plus précisément, l'ajout de FeCl_3 dans le milieu multiplierait par cinq la constante de vitesse de transformation du xylose par rapport à d'autres sels (CaCl_2 , MgCl_2 , KCl) mais entraînerait en contrepartie une diminution de la sélectivité en furfural. A isoconcentration en sels, le pH du milieu est de 1,9 avec FeCl_3 - dû à la formation d' HCl - alors qu'il est compris entre 5,8 et 6,9 pour les autres sels [86]. Même si les sels utilisés acidifient la solution aqueuse de xylose, l'acidité apportée par l'ajout d'un catalyseur homogène acide de Brønsted est indispensable. En effet, Rong *et al.* ont également étudié l'effet de FeCl_3 qui s'avère être inactif quand il est utilisé seul. Il servirait plutôt de promoteur en association avec le catalyseur HCl . D'après les auteurs, il est proposé que l'ajout d'électrolytes en solution favoriserait l'interaction du catalyseur avec le xylose en agissant sur l'orientation des molécules, qui seraient ensuite plus facilement hydrolysées [74].

Une autre étude réalisée par Binder *et al.* souligne l'effet positif des chlorures de chrome (II) ou (III), surtout quand ils sont associés au bromure de lithium (LiBr). Alors qu'ils n'obtiennent que 3 % de rendement avec HCl , l'ajout de CrCl_3 permettrait d'obtenir jusqu'à 37 % de rendement en furfural à 100°C . Quand l'halogénure est ajouté dans le milieu, les rendements en furfural atteindraient 47 % avec CrCl_3 et 56 % avec CrCl_2 . L'idée d'un nouveau mécanisme dans lequel le chrome catalyserait l'isomérisation du xylose en xylulose en agissant comme un acide de Lewis avant de former le furfural est proposée [60]. Cet effet bénéfique du chlorure de chrome (III) a également été observé par Choudhary *et al* [63].

Le chlorure d'aluminium (III) serait également efficace dans les mêmes conditions et jouerait même un triple rôle lors de l'hydrolyse de l'hémicellulose, l'isomérisation du xylose et la déshydratation du xylulose en furfural [87]. Ces différentes études se complètent sur l'effet plus ou moins bénéfique du sel inorganique utilisé (aluminium, chrome, fer...). Après avoir observé l'effet de ces sels, Marcotullio *et al.* pencheraient plus sur l'efficacité des ions chlorures libérés lors de la mise en solution. Ceux-ci influeraient sur la formation du furfural en agissant directement sur la forme linéaire du xylose, ce qui viendrait s'ajouter à un effet plus faible du contre-ion présent puisqu'en présence de FeCl_3 , ils remarquent aussi des rendements en furfurals améliorés [72].

Dans tous les cas, ces sels inorganiques ne peuvent pas être considérés comme des catalyseurs en tant que tel puisqu'il est nécessaire d'employer des quantités quasi stœchiométriques pour en observer l'effet.

A la différence des sels inorganiques, les liquides ioniques peuvent être sous forme liquide à température ambiante et utilisés tels quels, sans ajout de solvant supplémentaire.

L'effet de ces liquides ioniques dans la réaction de transformation du xylose en furfural a été étudié par quelques équipes qui ont notamment mis en avant la facilité de recyclage quand la réaction se déroule en milieu biphasique.

Ainsi, Binder *et al.* ont étudié deux liquides ioniques différents, le chlorure d'éthyl-3-méthylimidazolium ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) et le bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[\text{BMIM}]\text{Br}$) avec le système N,N-diméthylacétamide/chlorure de lithium (DMA-LiCl) comme solvant. En comparant l'efficacité de ces deux liquides ioniques utilisés avec le chlorure de chrome comme catalyseur, ils se sont aperçus que $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ n'avait aucun impact sur la réaction (37 % de rendement en furfural en présence du liquide ionique contre 38 % sans), contrairement à $[\text{BMIM}]\text{Br}$ qui permet d'obtenir un rendement en furfural de 56 % [60]. D'autres liquides ioniques ont été étudiés soit comme solvant avec l'acide méthanesulfonique comme catalyseur, soit comme solvant et catalyseur. Il a été montré qu'en plus de la facilité de recyclage, ils permettraient de réaliser la réaction dans des conditions plus douces puisque les rendements obtenus sans liquide ionique à 150°C sont atteints à 100°C en milieu liquide ionique. De plus, la combinaison avec un acide homogène préviendrait la dégradation du furfural [84, 88, 89].

D'autres systèmes pouvant servir de catalyseurs homogènes à la réaction de déshydratation du xylose en furfural ont été étudiés. Ainsi, selon Mao *et al.*, l'eau de mer concentrée, ajoutée à un sel de fer et une extraction du produit avec de la vapeur d'acide acétique permettrait d'obtenir 72 % de rendement en furfural dans des conditions relativement dures (température de réaction élevée, forte concentration de la vapeur, quantité quasi stœchiométrique de sels) [90]. Cependant, peu de données sont fournies afin de caractériser précisément la composition de l'eau de mer et comment elle entre en jeu dans la réaction.

Selon Dias *et al.*, des hétéropolyacides à base de tungstène solubles dans le milieu réactionnel (DMSO ou mélange eau/MiBK) et possédant une structure type de Keggin permettraient d’obtenir des sélectivités en furfural de l’ordre de 70 % pour une conversion de 87 % [91].

TABLE 1.6 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de sels inorganiques ou de liquides ioniques

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF (%)	Ref.
Xylose	170-200	-	NaCl + FeCl ₃	90	[72]
Xylose	220	eau/THF	NaCl	90	[92]
Xylose	170	eau/CPME	H ₂ SO ₄ , NaCl	80	[76]
Xylose	-	-	HCl + CrCl ₃	79	[63]
Xylose	-	eau/toluène	H ₂ SO ₄ + sels	83	[74]
Xylose	140	eau/THF	AlCl ₃ + NaCl	75	[79]
Maïs	190	eau de mer/acide acétique	FeCl ₃	72	[93]
Xylose	205	eau/GVL	FeCl ₃	79	[94]
Xylose	150	eau/MiBK	liquide ionique	91	[88]
Xylose	100	liquide ionique	AMS	-	[84]

En résumé, les catalyseurs homogènes ont été largement étudiés pour la déshydratation des sucres et sont employés dans l’industrie dans les procédés actuellement exploités pour la production du furfural. La plupart des acides employés étant corrosifs et toxiques, il est nécessaire de mettre au point un procédé durable, qui respecte mieux les principes de la chimie verte et qui soit donc facilement recyclable en toutes circonstances.

1.3.2.2 Catalyseurs hétérogènes

Les catalyseurs homogènes et notamment les acides minéraux et organiques sont des catalyseurs efficaces de déshydratation du xylose en furfural et sont utilisés à l’échelle industrielle. Cependant la plupart sont corrosifs et difficilement recyclables. Les catalyseurs hétérogènes leurs sont donc préférés, car ils réduisent l’impact environnemental du procédé.

Les catalyseurs hétérogènes sont de plus en plus étudiés depuis une quinzaine d’années pour transformer le xylose en furfural. Les premiers travaux répertorient des solides acides sont ceux de Moreau en 1998, suivis par de nombreuses autres études criblant un large panel de solides. Des revues ont été publiées par Karinen *et al.* et Agirrezabal-Telleria *et al.* respectivement en 2011 et 2013 et retracent une majorité des études menées sur la production du furfural et du 5-HMF [95, 96]. Certains de ces travaux sont développés ici et regroupés par grandes familles de

catalyseurs que sont les résines sulfoniques, les zéolithes, les matériaux acides à base de silice, les solides acides à base de niobium ainsi que d'autres catalyseurs étudiés moins largement.

– *Résines sulfoniques*

Les résines échangeuses d'ions commerciales de type Amberlyst ont fait l'objet de plusieurs études ces dernières années puisqu'elles présentent une acidité totale élevée en comparaison aux autres catalyseurs hétérogènes usuels. La principale reportée dans la littérature est l'Amberlyst 70 qui est stable jusqu'à 190°C, mais présente la plus faible capacité d'échange (2,55 eqH⁺.kg⁻¹) en comparaison aux autres résines de même type. L'Amberlyst 70 est un catalyseur comportant exclusivement des groupes sulfonés, sites acides de Brønsted. Agirrezabal *et al.* rapportent que ce solide conduit certes à une très bonne conversion du xylose mais également une très faible sélectivité en furfural, ceci étant attribué aux réactions de condensation et d'oligomérisation qui peuvent aussi être catalysées par des sites acides de Brønsted. De plus, il a été montré que du fait de ces réactions secondaires, le matériau se recouvre d'une fine couche d'oligomères à sa surface, diminuant par deux sa capacité et donc son efficacité catalytique. Selon les auteurs, pour obtenir de bons résultats, le recours à un solvant d'extraction sélectif en furfural ou à un entraînement par un flux d'azote du furfural gazeux produit serait indispensable [89, 97–102].

TABLE 1.7 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence d'Amberlyst

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF(%)	Ref.
Xylose	-	liquide ionique	Amberlyst 15	-	[89]
Xylose	175	eau/toluène	Amberlyst 70	-	[98]
Xylose	140	eau/toluène (DMSO)	SBA-15, Amberlyst 70	55 (59)	[97]
Xylose	-	GVL/NaCl	A70, Nafion, zéolithes	80	[100]
Xylose	130	eau/méthanol	Amberlyst 70	-	[101]
Xylose	170	eau/toluène	Amberlyst 70	73	[103]
Xylose	170	butanol, 2-MTHF ou cyclohexane	Amberlyst 15	8	[104]
Xylose	170	liquide ionique	HPA, Amberlyst 15	80	[102]

– *Zéolithes*

Les zéolithes représentent une grande partie des catalyseurs hétérogènes acides étudiés pour la réaction de déshydratation du xylose en furfural.

Structure

Il existe une grande variété de ces aluminosilicates - présents à l'état naturel et/ou pouvant

être synthétisés - de formule générale



Avec

- n , la valence du cation M,
- $x+y$, le nombre total de tétraèdres TO_4 par maille (avec T un atome de silicium ou d'aluminium),
- y/x le ratio atomique Si/Al (compris entre 1 et l'infini).

Représentant une grande diversité tant grâce à leur morphologie, leur structure cristalline, leur porosité qu'à leurs propriétés acides, les zéolithes sont d'un grand intérêt pour le domaine de la catalyse, notamment pour l'industrie pétrolière.

Il existe de nombreux types structuraux de zéolithes (ZSM-5, β , Y...), chacun étant caractérisé par son rapport silicium sur aluminium (Si/Al) - conférant au matériau son acidité - et par sa structure poreuse, déterminant l'accessibilité aux sites [105]. La spécificité des zéolithes est de posséder un réseau de canaux plus ou moins interconnectés leur conférant une très grande surface spécifique, une structure poreuse contrôlée et un comportement particulier vis-à-vis des produits et réactifs en terme de sélectivité de forme.

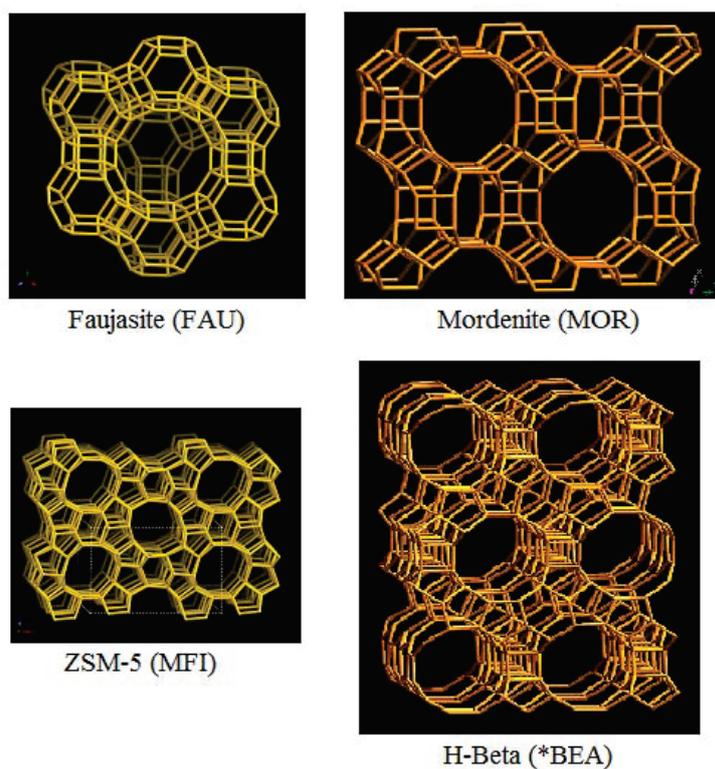
Synthèse

Du fait de la grande pluralité de ces matériaux, les synthèses ainsi que les traitements post-synthèse des zéolithes (désalumination, échange ionique...) sont très variés, même si une très grande majorité consiste en une synthèse hydrothermale. Comme toute cristallisation, la synthèse des zéolithes peut être divisée en trois étapes que sont la supersaturation de la solution, mélange de précurseurs aluminosilicatés, la nucléation et la croissance des cristaux se produisant à l'interface cristal-solution.

De nombreux paramètres permettent de faire varier les propriétés physico-chimiques des zéolithes. En effet, la composition de l'hydrogel initial, l'alcalinité de la solution, la température et la durée de synthèse ainsi que l'ajout d'agents structurants et/ou les cristaux éventuellement ajoutés pour amorcer la cristallisation peuvent influencer l'état final de la zéolithe.

Suivant les réactions étudiées et donc les propriétés recherchées, les zéolithes peuvent subir un traitement post-synthèse. Le plus important est l'échange cationique entre les cations alcalins présents dans le solide et généralement des ions ammoniums qui sont ensuite décomposés thermiquement. Le deuxième type de traitement post-synthèse très utilisé est la désalumination par vapeur d'eau qui permet d'ajuster l'acidité des matériaux (force et densité des sites acides) et la porosité.

Les structures de quelques zéolithes sont représentées dans la Figure 1.18

FIGURE 1.18 – Structures des Mordenite, Faujasite, ZSM-5 et H- β [105]

Pour la réaction de déshydratation du xylose en furfural, seules les zéolithes présentant des propriétés acides sont étudiées. La plupart des études menées sur ces matériaux sont présentées ici.

Catalyseur

Moreau *et al.* ont étudié l'emploi de la faujasite (zéolithe à large pores de structure tridimensionnelle, caractérisée par la présence de supercages) et de la mordenite (zéolithe à larges pores, mono-directionnelle) dans la déshydratation du xylose. Ils ont ainsi pu mettre en évidence une corrélation entre la structure poreuse des catalyseurs et la sélectivité en furfural. Avec la faujasite, ils obtiennent 70 % de sélectivité en furfural (pour 48 % de conversion du xylose) alors que pour la mordenite, ils rapportent une sélectivité en furfural de 96 % (27 % de conversion). D'après les auteurs, l'accessibilité limitée de la mordenite rendrait difficile l'accès du xylose (la taille de la molécule est de 6,8 Å) vers les sites acides, et de ce fait freinerait sa conversion. Cela permettrait aussi de limiter le réarrangement et la dégradation du furfural en molécules de plus haut poids moléculaire, augmentant ainsi sa sélectivité en furfural [106].

O'Neill *et al.* et You *et al.* ont également rapporté cette influence de la taille des cavités présentes au sein de la structure des zéolithes. O'Neill *et al.* ont remarqué que les réactions de condensation du furfural étaient facilitées à haute température (à partir de 200°C) avec la ZSM-5 qui possèdent une structure tridimensionnelle à pores moyens. You *et al.* ont comparé plusieurs matériaux de différentes tailles de pores (de 5,2 à 7,5 Å), présentant des propriétés

acides et des surfaces spécifiques similaires. Ainsi, plus la taille des cavités est élevée, plus la dégradation du xylose et du furfural est facilitée. Pour les zéolithes présentant une taille de cavité inférieure à la taille du xylose - ZSM-5 (5,5 Å) et ferrierite (5,2 Å) - les sites présents à la surface sont les sites actifs, alors que pour les autres - mordenite (6,8 Å), H- β (7,0 Å) et faujasite (7,5 Å) - les sites internes de la structure interviennent également dans la réaction. La taille de la molécule de furfural est de 5,7 Å. Il est alors rapporté que la sélectivité en furfural serait proportionnelle à la taille des cavités, diminuant quand elles sont plus petites que le furfural. En effet, comme l'avait déjà décrit Moreau, une taille de pores réduite permettrait d'éviter les réactions d'oligomérisation et de condensation du furfural. Ainsi, selon les auteurs, la faujasite serait la zéolithe la plus efficace pour la conversion du xylose mais c'est la ZSM-5 qui serait la plus sélective en furfural [53, 107].

En outre, la mise en forme de la zéolithe a été décrite comme ayant une influence sur son efficacité. Pour deux matériaux présentant une quantité de sites acides égale et des vitesses initiales de conversion du xylose similaires, la zéolithe H- β devient plus sélective en furfural à haute conversion quand elle est intégrée dans une matrice de silice. Après réaction, il a été remarqué que la zéolithe insérée dans une matrice présentait moins de dépôts carbonés que la zéolithe seule [108].

L'impact du ratio Si/Al jouant sur l'acidité des matériaux, ce paramètre a également été étudié, ainsi que l'effet de leur cristallinité. Ainsi, la zéolithe MCM-22 modifiée ($S_{BET} < 500$ m².g⁻¹ et ratio Si/Al < 70) conduit à un rendement en furfural plus important (71 % pour 98 % de conversion) que son homologue exfolié et amorphe, ITQ-2 ($S_{BET} = 623$ m².g⁻¹ et ratio Si/Al = 611), donnant 66 % de rendement pour 95 % de conversion. Ces résultats ont été obtenus en présence de toluène en tant que solvant d'extraction et avec un rapport catalyseur/xylose de 0,67 [109].

En résumé, les zéolithes sont décrites dans la littérature comme étant des matériaux efficaces pour la déshydratation du xylose en furfural mais de nombreux paramètres influent sur la réaction rendant la comparaison des résultats difficile. De plus, du fait de leur structure poreuse, des sous-produits de type oligomères se forment à l'intérieur de leurs pores sans qu'ils puissent en ressortir, bloquant ainsi l'accès à certains sites acides et diminuant l'efficacité globale de la zéolithe. D'une manière générale, la stabilité de ces matériaux zéolithiques n'a pas été étudiée dans les travaux cités précédemment.

– *Matériaux à base de silice*

Les matériaux possédant un degré de cristallinité moindre que celui des zéolithes et une porosité plus ouverte présentent un intérêt pour la déshydratation des sucres. En effet, il est facile de les fonctionnaliser, et de surcroît d'insérer d'autres éléments dans la charpente silicique, et donc de modifier leurs propriétés catalytiques. Ainsi les silices mésoporeuses telles que SBA-15

TABLE 1.8 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de zéolithes

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF (%)	Ref.
Xylose	170	eau/toluène ou eau/MiBK	H-FAU, H-MOR	42	[106]
Xylose	170	eau/toluène	zéolithe lamellaire	45	[110]
Xylose	140-220	eau	ZSM-5	-	[53]
Xylose	260	eau/toluène	H-MOR	98	[111]
Xylose	170	eau/toluène	H- β	73	[108]
Xylose	170	eau/toluène	MCM-22, ITQ-22	70	[112]
Hémicellulose	170	eau/p-xylène	zéolithes, Nb ₂ O ₅ , K10	56	[113]
Xylose	170	eau/GVL	H- β + H ₂ SO ₄	87	[114]
Xylose	170	eau/toluène	Nb ₂ O ₅ /MCM-41	36	[115]
Xylose	170	eau	Zéolithes	10	[107]
Xylose	170	eau/toluène	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , MCM-41 ou SBA-15	78	[116]

et MCM-41 sont intéressantes et ont été étudiées pour la transformation du xylose.

Shi *et al.* ont greffé des groupements sulfoniques sur une zircone-alumine elle-même imprégnée dans une silice SBA-15 pour tenter d'améliorer l'activité catalytique de cette dernière quasi inactive - donnant les mêmes conversion et rendement que lorsque la réaction a lieu sans catalyseur - puisque ne présentant pas de sites acides. La zircone imprégnée sur silice présente un caractère basique qui favoriserait la condensation du furfural menant à des produits secondaires tels que le pyruvaldéhyde, le glycoaldéhyde et le dihydroxyacétone. D'après les auteurs, une régénération du matériau avec H₂O₂ est appliquée après chaque réaction puisque les sites actifs seraient désactivés par empoisonnement dû à l'accumulation de produits organiques [117].

Cette même SBA-15 a également été sulfonée par Agirrezabal-Telleria *et al.* qui ont utilisé les acides propylsulfonique et arylsulfonique pour fonctionnaliser la silice. L'interaction de la silice avec les grosses molécules aryles apportées par l'acide permettrait d'augmenter la taille des pores durant leur formation ce qui exalterait la conversion du xylose, le sucre s'adsorbant plus facilement sur le catalyseur. En ce qui concerne la sélectivité en furfural, elle est plus importante quand la SBA-15 est modifiée avec l'acide arylsulfonique, et en particulier pour des températures élevées. En effet, au dessus de 140°C, il est rapporté que les sites de l'acide propylsulfonique seraient moins stables que ceux de l'acide arylsulfonique. De plus, la température de vieillissement du matériau sulfoné aurait une influence sur son comportement en réaction. Il s'est avéré que 180°C menait à la structure la plus accessible en terme de taille de pores et à la sélectivité la plus

élevée en furfural pour cette gamme de matériaux (85 % pour 96 % de conversion du xylose). Une température élevée du vieillissement améliorerait donc la stabilité du matériau mais également la taille des pores, rendant ainsi plus facile la conversion du xylose en produit voulu. D'après les auteurs, ces matériaux seraient stables dans les conditions utilisées à savoir milieu biphasique eau/solvant d'extraction [118].

Zhang *et al.* ont décrit la MCM-41 comme étant peu stable pour convertir le xylose en furfural de manière suffisamment sélective. En effet, malgré le lavage du catalyseur dans un mélange eau-méthanol, des produits secondaires formés pendant la réaction resteraient adsorbés à la surface du catalyseur, empoisonnant ainsi certains sites acides et diminuant le nombre de protons disponibles pour convertir le xylose [119].

Jeong *et al.* ont synthétisé leur propre matrice silicique mésoporeuse qu'ils ont traitée avec du triméthoxysilane pour pouvoir ensuite la fonctionnaliser avec de l'acide sulfurique ou de l'isopropoxyde d'aluminium - $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$. Le schéma représentant la silice sulfonée est présenté sur la Figure 1.19 [120].

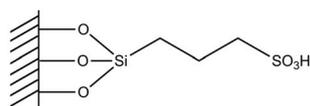


FIGURE 1.19 – Schéma de la silice sulfonée [120]

Les auteurs rapportent qu'en plus de la grande stabilité offerte par ces matériaux mésoporeux, l'activité catalytique développée n'est pas négligeable. Avec une température optimisée de 170°C (évitant ainsi la dégradation du catalyseur), la matrice de silice sulfonée donnerait 32 % de conversion du xylose pour 57 % de sélectivité en furfural. Avec l'ajout d'aluminium dans la matrice, la conversion est améliorée (45 %) mais la sélectivité diminue (35 %). Les auteurs concluent à la nécessité des sites acides de Brønsted apportés par les groupes sulfoniques pour former le furfural et des sites acides de Lewis apportés par l'aluminium pour isomériser le xylose en xylulose [120]. La nécessité d'un équilibre entre les différentes acidités apportées soit par l'aluminium, soit par des groupements sulfoniques a également été reportée par You *et al.*, ainsi que par Garcia-Sancho *et al.* qui considèrent qu'un support de type alumine plutôt que silice est plus propice à la dégradation des produits formés et donc moins sélectif [115, 121].

Les hétéropolyacides sont connus pour être des catalyseurs acides très efficaces pour de nombreuses réactions, et ce en raison de leur forte acidité de Brønsted. Dias *et al.* ont immobilisé l'acide 12-tungstophosphorique $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dans une matrice de silice. Alors que l'hétéropolyacide seul, soluble dans le milieu réactionnel, ne menait qu'à de faibles rendements en furfural [91], le catalyseur supporté permettrait d'obtenir des rendements comparables à ceux obtenus avec l'acide sulfurique (58 %). Toutefois, les auteurs n'ont pas pu corrélérer les nombreux facteurs influençant la réaction comme la méthode de préparation, le type de support, le taux d'hétéro-

polyacide etc. avec les résultats des tests catalytiques. Néanmoins, ils proposent que l'interaction entre les anions de l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ et les groupements hydroxyles de la silice aurait un effet bénéfique sur la conversion du xylose. De plus, plus le taux d'acide présent à la surface de la silice est important (de 15 à 34 %pds), plus cette conversion est élevée [122].

Ces matériaux siliciques présentent globalement de bons résultats, principalement en milieu biphasique aqueux/solvant d'extraction. Cependant, les réactions devant se réaliser sur des temps relativement longs (supérieurs à 4 heures dans le cas des hétéropolyacides supportés sur silice) sont à proscrire du fait de la rapide lixiviation des espèces actives.

TABLE 1.9 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de matériaux à base de silice

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF(%)	Ref.
Xylose	140	eau/toluène (DMSO)	HPA sur silice	58	[122]
Xylose	160	eau/toluène	Al_2O_3 /SBA-15	53	[117]
Xylose	190	eau	silice sulfonée	43	[120]
Xylose	140	eau/toluène (DMSO)	SBA-15, Amberlyst 70	55 (59)	[97]
Xylose	170	eau/butan-1-ol	MCM-41	44	[119]
Xylose	170	eau/toluène	Nb_2O_5 /MCM-41	36	[115]
Xylose	170	eau/toluène	Nb_2O_5/Al_2O_3 , MCM-41 ou SBA-15	78	[116]

– Catalyseurs à base de niobium

Les matériaux à base de niobium sont reconnus comme efficaces pour déshydrater le xylose en furfural [30]. La plupart des études ont été menées sur le pentoxyde de niobium Nb_2O_5 ou sur du niobium dispersé sur silice par exemple.

Dias *et al.* ont étudié le niobium sous plusieurs formes. Une étude a été menée pour évaluer l'impact de la taille des pores de la matrice de silice sur laquelle était dispersé le silicate de niobium, et la méthode de préparation des solides a également été étudiée. Ils ont pu noter que la calcination des matériaux permettait d'améliorer grandement les résultats, le rendement en furfural passant de 17 à 31 % dans le cas du solide calciné à base de niobium supporté sur une silice microporeuse. Ils rapportent également que la taille des pores jouerait un rôle important dans la réaction. En effet, si les mésopores mènent à une conversion plus élevée du xylose que les micropores, ces derniers conduiraient à une plus grande sélectivité en furfural. Plus la taille des pores du catalyseur est élevée, plus le xylose s'y adsorberait facilement mais plus la formation de produits secondaires de plus haut poids moléculaire serait favorisée [123]. Cette observation rejoint celles faites par Moreau *et al.* et O'Neill *et al.* dans le cas des zéolithes [53, 124].

D'autres études ont permis de montrer que même si Nb_2O_5 présentait une bonne activité

catalytique pour déshydrater le xylose en comparaison avec d'autres catalyseurs comme les zéolithes H- β , HY ou H-Mordenite, il menerait à des rendements en furfural plus faibles [113]. En effet, les sites acides de Lewis essentiellement présents à la surface du catalyseur isomériseraient facilement le xylose en xylulose comme vu précédemment, mais rendraient plus difficile la déshydratation des sucres en furfural [125].

Garcia-Sancho *et al.* ont conduit plusieurs études concernant l'oxyde de niobium en tant que catalyseur pour transformer le xylose en furfural. Le pentoxyde de niobium commercial - cristallisé - a été comparé au Nb₂O₅ préparé par voie classique en utilisant le pentachlorure de niobium comme précurseur. Le matériau a été calciné à 450°C, température à laquelle débute la cristallisation. Après une heure de réaction à 150°C, le Nb₂O₅ commercial convertit 20 % du xylose alors que le Nb₂O₅ calciné à 450°C mène à 80 % de conversion pour 40 % de rendement en furfural. Le taux de cristallinité de Nb₂O₅ augmente avec la température de calcination. Les auteurs rapportent que plus cette température de calcination était importante, moins la surface spécifique était élevée - 123 m².g⁻¹ pour le Nb₂O₅ calciné à 450°C contre 4 m².g⁻¹ pour le Nb₂O₅ commercial - et plus la taille des pores augmentait - 3,9 nm contre 20,7 nm. Ce phénomène, pouvant être dû à la coalescence des petits pores, pourrait expliquer la différence d'activité observée. De plus, le niobium présente des sites acides de Lewis, et la présence d'eau permettrait la conversion de liaisons Nb-O-Nb en sites acides de Brønsted. Ceci promouvrait l'augmentation du nombre de sites acides total du matériau mais également la déshydratation du xylulose, issu de l'isomérisation du xylose en furfural [126].

Les auteurs ont également testé l'activité catalytique du niobium dispersé sur un support de silice de type MCM-41. D'une manière générale ce matériau a une activité moindre. En effet, dans les mêmes conditions que précédemment, ils obtiennent des résultats identiques mais avec un temps de réaction trois fois plus long. Les auteurs mettent en avant deux avantages à disperser le niobium sur un tel support. Tout d'abord, il serait plus stable d'un point de vue thermique que le solide non supporté. De plus, l'activité catalytique serait principalement due aux atomes de niobium présents à la surface du catalyseur et une faible quantité de métal serait suffisante pour observer une activité catalytique satisfaisante. Ainsi, pour un taux de niobium de 16 %pds dispersé sur le support, ils rapportent un rendement en furfural de 36 % pour une conversion du xylose de 74 %. Par contre, une quantité supérieure de niobium dispersé entraînerait un blocage de l'entrée des pores du support et une destruction partielle du réseau mésoporeux, diminuant ainsi l'activité catalytique [115].

Une dernière étude a permis de montrer l'influence du support utilisé pour disperser l'oxyde de niobium. Plusieurs supports ont ainsi été testés comme la γ -Al₂O₃, une alumine commerciale, et deux silices MCM-41 et SBA-15. Les auteurs décrivent que les propriétés texturales de ces supports, le nombre total de sites acides ainsi que leur nature ont une influence sur l'activité du catalyseur final. Pour tous les supports utilisés, plus le taux de niobium dispersé est élevé,

plus l'activité catalytique est importante, ceci étant vrai tant que ce taux reste inférieur au taux maximal théorique nécessaire pour recouvrir le support. L'oxyde de niobium supporté sur alumine possède le plus grand nombre de sites acides de Lewis et mène ainsi à une conversion élevée du xylose mais à une faible sélectivité en furfural, les réactions secondaires étant favorisées. Les meilleurs résultats seraient obtenus pour le niobium supporté sur la SBA-15 qui possède des sites acides de Lewis et des sites acides de Brønsted - 93 % de conversion, 78 % de rendement après 24 heures de réaction à 160°C [116].

En résumé, les catalyseurs à base de niobium peuvent être très efficaces pour déshydrater le xylose et possèdent l'avantage d'être relativement stables en comparaison avec d'autres catalyseurs. D'après la littérature, ils possèdent une proportion de sites acides de Lewis/sites acides de Brønsted élevée. Il a été remarqué que les deux types de sites acides étaient nécessaires, les sites de Lewis convertissant le xylose en xylulose et les sites de Brønsted favorisant la déshydratation des sucres en furfural. Encore une fois, tous ces matériaux ont été évalués en milieu biphasique associant une phase aqueuse à un solvant d'extraction organique et en présence d'un ratio catalyseur/xylose élevé. D'une manière générale, les études menées sur des catalyseurs à base de niobium concernent l'oxyde Nb₂O₅, peu de travaux ont été réalisés en utilisant l'hydroxyde de niobium.

TABLE 1.10 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de matériaux à base de niobium

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF(%)	Ref.
Xylose	140	eau/toluène	Ti-Nb	58	[127]
Xylose	175	eau/toluène	Nb ₂ O ₅	30	[125]
Xylose	170	eau	Nb ₂ O ₅	9	[113]
Xylose	-	eau/MiBK	Phosphate de niobium, NaCl	68	[65]
Xylose	170	eau/toluène	Nb ₂ O ₅ /MCM-41	36	[115]
Xylose	170	eau/toluène	Nb ₂ O ₅ -450°C	41	[126]
Xylose	170	eau/toluène	Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ , MCM-41 ou SBA-15	78	[116]

– *Autres catalyseurs*

De nombreux autres catalyseurs hétérogènes ont été utilisés pour la déshydratation du xylose en furfural. Parmi eux, la zircone sulfatée est décrite comme très performante. Dias *et al.* ont comparé plusieurs zircones modifiées avec du sulfate d'ammonium avec une zircone pure. Selon les auteurs, les matériaux modifiés, plus acides, sont plus efficaces que le solide de départ et que

l'acide sulfurique dans les mêmes conditions [128]. Des oxydes métalliques tels que ZrO_2 et TiO_2 ainsi que l'oxyde mixte ZrO_2-TiO_2 seraient aussi efficaces pour former le furfural quand ils sont préparés par précipitation [129]. D'autres oxydes métalliques à base de fer, d'étain, d'aluminium ou de niobium sulfonés ont été étudiés ainsi que les terres rares [64, 130].

L'utilisation de certains phosphates a également été étudiée, comme celle du phosphate de vanadium, de zirconium ou encore de niobium. Ces composés ont été préparés de manière similaire à l'aide de l'oxyde métallique correspondant en présence d'acide phosphorique et ont subi une calcination ultérieure. Le phosphate de vanadium présente une bonne activité catalytique - jusqu'à 53 % de rendement en furfural en milieu biphasique eau/toluène - en bonne corrélation avec les propriétés de surface du catalyseur (acidité, surface spécifique). Cependant, Sadaba *et al.* suggèrent que cet effet est en partie dû à une solubilisation dans l'eau d'une petite quantité d'espèces chimiques très actives présentes à la surface, agissant en tant que catalyseur homogène. Les équivalents entièrement homogènes étant peu enclins à déshydrater le xylose en furfural, ce serait l'association des deux espèces soluble et hétérogène qui mènerait à ces résultats [131]. Concernant le phosphate de zirconium synthétisé par Cheng *et al.*, ce serait la présence à la surface du catalyseur de sites acides de Lewis et de sites acides de Brønsted qui permettrait d'obtenir un rendement en furfural de l'ordre de 52 %. La cristallisation aurait également son rôle à jouer, puisque le matériau moins cristallisé mais mésoporeux donne de meilleurs résultats [132].

Pour conclure cette étude bibliographique de la conversion catalytique du xylose en furfural conduite en réacteur fermé, plusieurs points sont à noter.

L'utilisation de solides acides est cruciale pour cette réaction de déshydratation du xylose en furfural. En effet s'ils étaient employés à l'échelle industrielle, cela éviterait de gros problèmes liés à la corrosion ou à la toxicité des catalyseurs employés actuellement. L'emploi de solvants organiques pour extraire le furfural *in-situ* dès sa formation en réacteur fermé, associé à l'emploi de sels permettant d'augmenter conversion du xylose et rendement en furfural, rendent cependant difficile la mise en œuvre industrielle de tels procédés, et d'autant plus que l'ajout de sels semble peu compatible à une catalyse hétérogène. Peu d'études ont été menées dans des milieux réactionnels simples comme le milieu purement aqueux pour faciliter l'éventuel passage à l'échelle pilote. De plus, le mécanisme de déshydratation n'est pas encore bien établi, même si des facteurs clés entrant en jeu dans la réaction ont été mis en avant comme le rôle joué par les sites acides de Lewis et ceux de Brønsted ainsi que le rôle de la porosité du catalyseur. Le rôle des espèces lixiviées et la stabilité des catalyseurs hétérogènes dans les milieux réactionnels sont plus souvent abordés dans les études les plus récentes, mais sont difficilement mis en évidence en réacteur fermé.

Si de nombreuses études sont menées en réacteur fermé, très peu le sont en réacteur continu. Cependant, quelques travaux récents concernant la déshydratation du xylose en furfural sont

TABLE 1.11 – Récapitulatif des études portant sur la déshydratation du xylose en présence de catalyseurs de type oxydes et charbons modifiés

Réactif	Temp. (°C)	Solvant	Catalyseur	Rend. FF (%)	Ref.
Xylose + cellulose	200-400	eau	TiO ₂ , ZrO ₂ , SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	25	[129]
Résidus de manioc	250	acétone/DMSO	Charbon sulfoné	2	[133]
Xylose	100	eau/toluène	Oxydes métalliques + H ₂ SO ₄	31	[64]
Xylose	140	eau/toluène (DMSO)	SBA-15, Amberlyst 70	55 (59)	[97]
Xylose	200	eau	Oxyde de graphène sulfoné	60	[134]
Xylose	170	-	Silice, oxydes de terres rares	67	[130]
Xylose	170	eau/toluène	MgF ₂	64	[135]
Xylose	170	eau/toluène	Phosphate de vanadium	53	[131]
Xylose	170	eau	Phosphate de zirconium	52	[132]
Xylose	-	eau/MiBK	Phosphate de niobium, NaCl	68	[65]
Xylose	170	eau	Oxydes de chrome	15	[136]

réalisés en réacteur à lit fixe et sont présentés dans le paragraphe suivant.

1.3.3 Réaction en réacteur continu

La grande majorité des études concernant la déshydratation du xylose en furfural se font en réacteur fermé. Une des grandes difficultés de la réaction est la dégradation rapide du furfural *via* des réactions de condensation ou de polymérisation formant de nombreux produits secondaires. En jouant sur les conditions expérimentales - température adaptée, temps de réaction court, catalyseur optimisé, etc. - la dégradation pourrait être limitée. Il a été montré que c'est en extrayant le furfural avec un solvant organique avec lequel il a plus d'affinité qu'avec l'eau ou l'entraînement en phase gazeuse avec un gaz inerte ou de la vapeur que les rendements peuvent être améliorés.

Malgré l'utilisation très fréquente des réacteurs fermés, quelques études ont cependant porté sur des réacteurs à lit fixe, dans lesquels un équilibre est à trouver entre la formation du furfural et les réactions de condensation ou d'oligomérisation qui entraînent sa dégradation. De plus, certains procédés en continu intègrent la séparation du furfural du milieu réactionnel par distillation et recyclent l'effluent afin d'augmenter les rendements. C'est ce qu'ont réalisé Park *et al.*

en mettant au point un procédé de déshydratation du xylose associant formation et séparation. De plus, pour pallier le problème du traitement des effluents acides que génèrent les procédés industriels comme celui de Quaker Oats, ils n'utilisent ni catalyseur homogène - évitant ainsi la corrosion de l'équipement - ni catalyseur hétérogène - évitant les problèmes de désactivation. La transformation thermique associée à un simple recyclage des effluents permettrait d'obtenir jusqu'à 79 % de sélectivité en furfural (pour 66 % de conversion du xylose) [82]. Le même système de recyclage a été mis en place par Lessard *et al.* qui, combiné à une solution aqueuse de xylose dans lequel un catalyseur solide est placé en suspension, une température de réaction élevée (260°C) et un temps de résidence court (3 min) donnerait 98 % de rendement en furfural en présence de toluène [111].

Ces procédés se sont appuyés sur des études plus anciennes pour optimiser le système. Ainsi, en 1965, Zelnik *et al.* avaient déjà mis en place un procédé de traitement thermique de la biomasse lignocellulosique menant - entre autres - au furfural. De même, en 1981, Kanzler *et al.* ont développé un réacteur continu biphasique utilisant des sulfites pour former furfural, acide formique et acide acétique et couplant la séparation des produits à partir de matières premières végétales [137, 138]. Des conditions encore plus dures ont été développées par Medeiros *et al.* en 1985 qui ont utilisé un réacteur continu fonctionnant entre 220°C et 300°C avec un temps de résidence extrêmement court de 100 secondes, permettant l'obtention d'un rendement en furfural de 82 % (91 % de conversion) avec le 1,1,1-trichloroéthane comme solvant d'extraction [139].

Deux études récentes menées par Dumesic *et al.* et You *et al.* ont montré de l'intérêt pour les réacteurs à lit fixe en associant un milieu aqueux (avec ajout de solvant d'extraction du furfural) à un catalyseur hétérogène en se basant sur des résultats obtenus en réacteur fermé pour la comparaison [107, 114].

1.3.4 Influence des conditions expérimentales

Au delà de l'optimisation du catalyseur acide - homogène ou hétérogène - et du type de réacteur - fermé ou continu - utilisé pour déshydrater le xylose en furfural, de nombreux paramètres expérimentaux influent sur les résultats de la réaction. Les cas extrêmes rencontrés dans la littérature sont regroupés dans le Tableau 1.12.

D'autres conditions expérimentales, comme l'effet d'un co-solvant soluble en phase aqueuse ou l'ajout d'une phase organique pour extraire le furfural dès sa formation, qui peut également être évacué du réacteur par un entraînement à la vapeur sont présentées plus en détail.

La déshydratation des sucres est reportée comme réalisable en milieu aqueux, mais les réactions d'oligomérisation du xylose et du furfural y sont aussi favorisées [134, 141]. Ainsi de nombreux solvants ont été ajoutés au milieu réactionnel aqueux même si les raisons avancées sont bien souvent peu convaincantes.

Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est un des co-solvants largement étudiés dans la littérature.

TABLE 1.12 – Paramètres expérimentaux utilisés pour la déshydratation du xylose en furfural

	Limite inférieure	Limite supérieure
Température (°C)	100 [74]	260 [111]
Pression (atm)	1 [74]	50 [53]
Volume du réacteur (L)	10 ⁻³ [123]	2 [98]
Durée de la réaction (h)	0,3 [77]	24 [123]
<i>Temps de contact (continu)</i> (min)	1,6 [139]	100 [107]
Concentration en xylose (g.L ⁻¹)	0,15 [100]	40 [79]
Ratio massique xylose/catalyseur	1 [104] à 1,5 [123]	50 [134]
Ratio volumique solvant organique/eau	0 : 1 [140]	8 : 1 [88]

En effet, ce solvant polaire aprotique est utilisé en particulier pour sa propriété hygroscopique qui permettrait de diminuer les réactions de condensation du furfural et ainsi augmenter la sélectivité en furfural de la réaction. Un rapport massique eau/DMSO de 1/9 a été montré comme optimal pour déshydrater les pentoses, une grande quantité d'eau dans le milieu augmentant considérablement la quantité d'humines formées [60].

Le co-solvant utilisé dépend du catalyseur employé, ce dernier pouvant réagir avec le milieu réactionnel. Les hétéropolyacides sont solubles dans le DMSO. Ainsi, utiliser ce solvant sans ajout d'eau permet d'obtenir de très bons résultats [91], et l'ajout d'acétone à un solvant déjà composé majoritairement de DMSO en milieu aqueux mène également à de bons résultats [133].

L'éthanol a aussi été étudié comme co-solvant et pourrait participer à la stabilisation du xylose et du furfural. Hu *et al.* ont étudié son impact sur la déshydratation des pentoses. Un milieu aqueux riche en éthanol (rapport massique éthanol/eau de 10) permettrait de limiter la formation d'humines jusqu'à une température de 150°C en réagissant avec le xylose et le furfural pour former le méthyl-xyloxyde correspondant et l'acétal du furfural. Mener la réaction dans de l'éthanol permettrait ainsi d'augmenter considérablement la sélectivité en furfural [101].

Dernièrement, un nouveau solvant biosourcé a été utilisé et reporté comme efficace pour la transformation du xylose en furfural, la gamma-valérolactone (GVL). Pas entièrement soluble dans l'eau (100 g.L⁻¹), il est utilisé concentré et présente l'avantage d'être issu de la biomasse (par hydrogénation puis cyclisation de l'acide lévulinique, lui même obtenu à partir du glucose et du xylose) et peut être recyclé au sein de l'installation. Selon Dumesic *et al.*, la GVL permettrait l'obtention de rendements largement supérieurs à ceux obtenus en milieu purement aqueux. Néanmoins, de l'eau est nécessairement ajoutée au milieu réactionnel et selon les auteurs, 10 % d'eau dans la GVL serait la proportion optimale pour l'utilisation de ce solvant afin de former du furfural à partir du xylose à hauteur de 80 % en présence de catalyseurs acides [100, 114, 142].

Si le bénéfice apporté par l'ajout d'un co-solvant participant de près ou de loin à la déshydratation du xylose a été montré, il n'empêche pas entièrement les réactions secondaires et la dégradation du furfural. Pour éviter ce problème, de nombreux travaux ont été menés sur les bénéfices générés en travaillant en milieu biphasique. La réaction se déroulerait donc généralement en milieu aqueux, et dès que le furfural est formé, il serait extrait *in situ* dans la phase organique avec laquelle il a plus d'affinité et est plus soluble.

Le toluène est de loin le solvant organique le plus utilisé dans les procédés en voie de développement qui travaillent en milieu biphasique ainsi que dans la plupart des études de laboratoire. En effet, ce solvant très peu soluble dans l'eau ($0,47 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C) permettrait une augmentation de la sélectivité en furfural de près de 140 % [66]. Le ratio volumique phase organique/phase aqueuse peut varier de 1 à 9 en fonction des différentes études menées mais les résultats sont similaires. Grâce à l'utilisation du toluène, les réactions de condensation et de résinification du furfural sont évitées et la formation d'humines est largement diminuée d'après les explications fournies dans la littérature. Ce solvant est utilisé tout autant avec les catalyseurs hétérogènes qu'homogènes puisque les acides homogènes employés ne sont pas solubles dans la phase organique. Malgré de nombreux avantages comme la facilité de recyclage et la forte amélioration du rendement en furfural, le toluène présente l'inconvénient d'être très toxique et écotoxique [74, 91, 98, 99, 108, 110–112, 123, 127, 128, 131, 143–145].

Pour pallier ce problème de toxicité, d'autres solvants organiques ont été utilisés menant dans l'ensemble à des résultats similaires. Certaines des propriétés de ces solvants sont présentées dans le Tableau 1.13.

TABLE 1.13 – Propriétés physiques de solvants utilisés pour extraire le furfural

Solvant	Formule brute	Température d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	Solubilité dans l'eau (g.L^{-1} à 20°C)
Eau	H_2O	100	-
DMSO	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	190	1000
MiBK	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$	116	20
Toluène	C_7H_8	111	0,5
DCM	CH_2Cl_2	80	13
2-MTHF	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$	80	nulle
Butanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	100	125
Cyclohexane	C_6H_{12}	80	nulle

Ainsi, la méthylisobutylcétone (MiBK) a été rapportée comme solvant d'extraction efficace même si, dans les conditions de réaction elle est moins stable que le toluène et peut légèrement se dégrader, et permet une partition du furfural entre phase organique et phase aqueuse de 7 en-

viron (supérieure à 9 dans le toluène) [65, 71, 88, 123]. Le 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF), le mélange MiBK/1-butanol, le dichlorométhane (DCM), le cyclohexane, le p-xylène et le cyclopenthylméthyl éther ont été étudiés, et s'ils permettent tous une extraction *in situ* du furfural qui limiterait la dégradation du produit, ils ne conduisent pas à d'aussi bons résultats qu'avec le toluène [70, 76, 104, 113, 146].

D'autres procédés ont été mis en place afin de réduire le temps de séjour du furfural dans le réacteur sans pour autant stopper sa dégradation. Un entraînement à la vapeur d'eau ou par un gaz inerte tel que le diazote a été testé et montre des résultats concluants malgré des difficultés de mise en œuvre [45, 98].

1.4 Conclusion et positionnement de la thèse

L'utilisation et la valorisation de la biomasse lignocellulosique en molécules plateformes et/ou produits de plus haute valeur ajoutée fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs années. La fraction hémicellulose de cette biomasse, riche en xylanes et arabinanes notamment, est moins valorisée que la cellulose mais largement étudiée ces dernières années. Elle présente l'intérêt d'entrer en grande partie dans la composition de résidus végétaux agricoles et forestiers, sa valorisation ne concurrence donc pas l'industrie agroalimentaire. Les xylanes pouvant être présents jusqu'à 50 % dans la composition de certaines plantes, ce sont des hémicelluloses largement étudiées. Les monomères constitutifs sont extraits par hydrolyse acide de ces polysaccharides, et le xylose fait partie des pentoses majoritairement présents dans cette fraction lignocellulosique.

La transformation du xylose en furfural par catalyse acide est une réaction connue depuis les années 1920 où elle a été développée à l'échelle industrielle par le procédé Quaker Oats, utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur homogène. D'autres procédés catalytiques fonctionnant essentiellement en réacteur fermé ont vu le jour par la suite.

Cependant, la nécessité de développer un système catalytique plus respectueux de l'environnement afin de pallier les problèmes liés à la corrosion ou à la toxicité générées par l'utilisation d'acides minéraux homogènes s'est fait ressentir. Ainsi, des catalyseurs hétérogènes acides efficaces pour la déshydratation du xylose en furfural sont étudiés et développés et ce, de manière accrue depuis la fin des années 1990. Les propriétés physico-chimiques et acides de ces matériaux ont été étudiées afin de comprendre le mécanisme de la triple déshydratation du pentose, encore non établi précisément à ce jour. Si des difficultés persistent pour comprendre la globalité de la réaction, des pistes ont été mises en avant récemment, elles étaient peu nombreuses au démarrage de cette étude en 2011. Les sites acides de Lewis favoriseraient ainsi l'isomérisation du xylose en xylulose qui serait alors plus facilement déshydrater en furfural par des sites acides de Brønsted.

Les deux types d'acidité seraient donc indispensables à l'obtention de conversion et rendement élevés. De plus, la taille des pores des catalyseurs jouerait un rôle non négligeable, les produits secondaires étant formés préférentiellement dans des larges pores. Les produits secondaires issus notamment de réactions d'oligomérisation du furfural sont le problème majeur de cette réaction. Ils apparaissent dès sa formation, les acides catalysant également ces réactions. L'utilisation d'un solvant organique pour extraire le furfural *in-situ* est donc mise en avant. En outre, ces solvants organiques - le toluène étant le plus largement utilisé - stabiliseraient le furfural, freinant ainsi sa dégradation.

De nombreuses études ont donc été menées pour déshydrater de manière efficace le xylose en furfural. Ces travaux sont difficilement comparables entre eux tant les conditions expérimentales utilisées sont différentes. En effet, la température, la pression, le volume total réactionnel, la concentration initiale en xylose, le ratio massique catalyseur/xylose, le ratio phase aqueuse/phase organique, le type de solvant utilisé, et bien sur le type de catalyseur employé peuvent tous influencer la réaction et sont autant de facteurs à prendre en compte pour comprendre son mécanisme.

L'objectif de la thèse est d'étudier la déshydratation du xylose en furfural par catalyse acide hétérogène. Si à ce jour de nombreuses études ont été réalisées sur différents solides acides aux différentes propriétés physico-chimiques et acides, en utilisant des paramètres expérimentaux différents, elles étaient nettement moins nombreuses au démarrage de l'étude et pour ainsi dire limitées à celles de l'équipe de Valente *et al.* [108, 110, 123, 127, 131, 147]. En particulier, si l'effet bénéfique d'un solvant organique permettant d'extraire *in-situ* le furfural et ainsi d'augmenter le rendement de la réaction était déjà montré par cette équipe, un des objectifs de la thèse a été de travailler en milieu purement aqueux. En effet, un milieu simple est privilégié, pour observer des relations claires et directes entre les performances des systèmes catalytiques étudiés et la sélectivité de la réaction de déshydratation, sans les problèmes associés à la partition du furfural. Si le système final est efficace, cela permettra de déshydrater le xylose en furfural par une voie plus en accord avec les principes de la chimie verte que les procédés en voie de développement utilisant des solvants d'extraction.

Le point de départ de ce travail a aussi été des études antérieures réalisées dans l'équipe montrant l'efficacité des milieux eau-acides carboxyliques, en association ou non à une catalyse hétérogène pour déshydrater les hexoses, et applicables aux pentoses. L'acide acétique étant utilisé comme co-solvant de la réaction en milieu aqueux sera étudié puisqu'il a été montré efficace pour la déshydratation des hexoses et des pentoses [148].

Pour cette étude, l'approche méthodologique suivante a ainsi été retenue :

- **Étude en réacteur fermé**

Il s'agira tout d'abord de sélectionner des catalyseurs aux propriétés physico-chimiques et acides différentes représentatifs de ceux utilisés dans la littérature afin d'essayer de corréler ces caractéristiques aux résultats obtenus. Les tests catalytiques seront réalisés en milieu purement aqueux sans ajout de solvant organique d'extraction afin de garder le système le plus simple possible. L'effet de l'acide acétique comme co-solvant sera étudié pour évaluer son impact sur la déshydratation du xylose en furfural.

– **Étude en réacteur continu**

Dans un deuxième temps, il s'agira de mener les tests catalytiques de déshydratation du xylose en réacteur à lit fixe sur les systèmes catalytiques les plus prometteurs pour mettre en évidence - entre autres - les éventuelles évolutions des propriétés catalytiques au cours du temps. Cette partie sera divisée en plusieurs étapes :

- Optimiser le milieu réactionnel en utilisant un co-solvant de type acide carboxylique.
- Étudier de manière détaillée les catalyseurs sélectionnés suite à l'étude en réacteur fermé (stabilité, sélectivité/rendement).
- Étudier l'association du catalyseur hétérogène avec le milieu réactionnel choisi.
- Optimiser le solide acide en contrôlant les propriétés physico-chimiques et acides nécessaires.

Bibliographie

- [1] IFPEN. Pétrole - Chiffres clés 2012. www.ifpenergiesnouvelles.fr/espace-decouverte/, 2013.
- [2] P. McKendry. Energy production from biomass (part 1). *Bioresour. Technol.*, 83(1) :37–46, 2002.
- [3] G. Rubin. Review : Genomics of cellulosic biofuels. *Nature*, 454 :841–845, 2008.
- [4] P. Maki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willfor, D. Murzin, and Yu. Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses - A review. *Chem. Rev.*, 111(9) :5638–5666, 2011.
- [5] P. Kaparaju, M. Serrano, Anne B. Thomsen, P. Kongjan, and I. Angelidaki. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresour. Technol.*, 100(9) :2562–2568, 2009.
- [6] P. Gallezot, N. Nicolaus, G. Fleche, P. Fuertes, and A. Perrard. Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor. *J. Catal.*, 180(1) :51–55, 1998.
- [7] D.J. Hayes, S. Fitzpatrick, M.H.B. Hayes, and J.R.H. Ross. The biofine process - production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. *Wiley-VCH*, pages 139–164, 2006.
- [8] A. Ebringerova, Z. Hromadkova, and T. Heinze. Hemicellulose. *Adv. Polym. Sci.*, 186 :1–67, 2005.
- [9] S. Pattathil, U. Avci, D. Baldwin, A.G. Swennes, J.A. McGill, Z. Popper, T. Bootten, A. Albert, R.H. Davis, and C. Chennareddy et al. A comprehensive toolkit of plant cell wall glycan-directed monoclonal antibodies. *Plant Physiol.*, 153 :514–525, 2010.
- [10] L. von Schantz, F. Gullfot, S. Scheer, L. Filonova, Cicortas, L. Gunnarsson, J.E. Flint, G. Daniel, E. Nordberg-Karlsson, H. Brumer, and M. Ohlin. Affinity maturation generates greatly improved xyloglucan-specific carbohydrate binding modules. *BMC Biotechnol.*, 9(92), 2009.
- [11] J. Bian, F. Peng, X.-P. Peng, F. Xu, R.-C. Sun, and J.F. Kennedy. Isolation of hemicelluloses from sugarcane bagasse at different temperatures : Structure and properties. *Carbohydr. Polym.*, 88(2) :638–645, 2012.
- [12] Avantium. PEF bottles. <http://avantium.com/xy/products-applications/fdca/PEF-bottles.html>, 2013.
- [13] P. Vinke, W. Van der Poel, and H. Van Bekkum. On the oxygen tolerance of noble metal catalysts in liquid phase alcohol oxidations : the influence of the support on catalyst deactivation. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59 :385–94, 1991.).
- [14] E.I. Leupold, M. Wiesner, M. Schlingmann, and K. Rapp. Catalytic oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural, DE3826073A1, 1990.
- [15] S.E. Davis, L.R. Houk, E.C. Tamargo, A.K. Datye, and R.J. Davis. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over supported Pt, Pd and Au catalysts. *Catal. Today*, 160(1) :55–60, 2011.
- [16] O. Casanova, S. Iborra, and A. Corma. Biomass into chemicals : Aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural into 2,5-furandicarboxylic acid with gold nanoparticle catalysts. *ChemSusChem*, 2(12) :1138–1144, 2009.
- [17] S.E. Davis et al. Au and Pt nanoparticles supported on functionalized carbon nanofibers as catalysts for the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural. *Am. Chem. Soc.*, pages CATL–128, 2012.
- [18] S.E. Davis, B.N. Zope, and R.J. Davis. On the mechanism of selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over supported Pt and Au catalysts. *Green Chem.*, 14(1) :143–147, 2011.
- [19] N.K. Gupta, S. Nishimura, A. Takagaki, and K. Ebitani. Hydrotalcite-supported gold-nanoparticle-catalyzed highly efficient base-free aqueous oxidation of 5-hydroxymethylfurfural into 2,5-furandicarboxylic acid under atmospheric oxygen pressure. *Green Chem.*, 13(4) :824–827, 2011.
- [20] Y.Y. Gorbanev, S. Kegnaes, and A. Riisager. Effect of support in heterogeneous ruthenium catalysts used for the selective aerobic oxidation of HMF in water. *Top. Catal.*, 54(16-18) :1318–1324, 2011.
- [21] Y.Y. Gorbanev, S. Kegnaes, and A. Riisager. Selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water over solid ruthenium hydroxide catalysts with magnesium-based supports. *Catal. Lett.*, 141(12) :1752–1760, 2011.
- [22] H. Ait Rass, N. Essayem, and M. Besson. Selective aqueous phase oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Pt/C catalysts : influence of the base and effect of bismuth promotion. *Green Chem.*, 15(8) :2240–2251, 2013.
- [23] R.J. van Putten, J.C. van der Waal, E. de Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, and J.G. de Vries. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources : A review. *Chem. Rev.*, pages 1499–1597, 2013.
- [24] G.E. Lightner. A method for manufacture of hydroxymethylfurfural by converting cellulose contained in lignocellulose solids, US20020123636A1, 2002.
- [25] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, and H. Inomata. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO₂ and ZrO₂ in water at 473K : Relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement. *Appl. Catal., A*, 285(2) :150–156, 2005.
- [26] A. Gaset. Roquette : Process for manufacturing 5-hydroxymethylfurfural, US4590283, 1986.

- [27] J.A. Dumesic, Y.J. Pagan-Torres, T. Wang, and B.H. Shanks. Lewis and Bronsted-Lowry acid-catalyzed production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose, US20130150595A1, 2013.
- [28] C. Moreau, A. Finiels, and L. Vanoye. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 253(1-2) :165–169, 2006.
- [29] T. Armaroli, G. Busca, C. Carlini, M. Giuttari, A.M. Raspolli Galletti, and G. Sbrana. Acid site characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. *J. Mol. Catal. A : Chem.*, 151(1-2) :233–243, 2000.
- [30] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J.N. Kondo, S. Hayashi, and M. Hara. Nb₂O₅·nH₂O as a heterogeneous catalyst with water-tolerant Lewis acid sites. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(12) :4224–4227, 2011.
- [31] R.O.L. Souza, D.P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, and N. Essayem. Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. *Catal. Today*, 195(1) :114–119, 2012.
- [32] F. Yang, Q. Liu, M. Yue, X. Bai, and Y. Du. Tantalum compounds as heterogeneous catalysts for saccharide dehydration to 5-hydroxymethylfurfural. *Chem. Commun.*, 47(15) :4469–4471, 2011.
- [33] R.L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, and N. Essayem. 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses : Limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, 3 :212–232, 2012.
- [34] G. Gruter. Avantium : Method for the synthesis of organic acid esters of 5-HMF and their use, WO2007104515, 2007.
- [35] J. Lecomte, A. Finiels, and C. Moreau. A new selective route to 5-(hydroxymethyl)furfural from furfural and furfural derivatives over microporous solid acidic catalysts. *Ind. Crops Prod.*, 9(3) :235–241, 1999.
- [36] I. Iovel, G. Oehme, and E. Lukevics. Catalytic enantioselective addition of diethylzinc to (hetero)aromatic aldehydes. *Appl. Organomet. Chem.*, 12(7) :469–474, 1998.
- [37] F. Algarra, A. Corma, H. Garcia, and J. Primo. Acid zeolites as catalysts in organic reactions. Highly selective condensation of 2-alkylfurans with carbonyl compounds. *Appl. Catal., A*, 128(1) :119–26, 1995.
- [38] DalinYebo Trading and Development. Furfural market. <http://www.dalinyebo.com/furfural-market>, 2011.
- [39] Internation Furan Chemical BV. Applications of furfural. <http://www.furan.com.html>, 2013.
- [40] C.M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, and C.E. Wyman. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 89(1) :2–10, 2014.
- [41] B. Sain, A. Chaudhuri, J. N. Borgohain, B. P. Baruah, and J. L. Ghose. Furfural and furfural-based industrial chemicals. *J. Sci. Ind. Res*, 41(7) :431–8, 1982.
- [42] B.H. Wojcik. Catalytic hydrogenation of furan compounds. *Ind. Eng. Chem.*, 40 :210–16, 1948.
- [43] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, and R. Price. Furfural-a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem*, 5(1) :150–166, 2012.
- [44] Jr. Kemp, L.C., G.B. Hamilton, and H.H. Gross. Furfural as a selective solvent in petroleum refining. *Ind. Eng. Chem.*, 40 :220–7, 1948.
- [45] H.J. Brownlee. Furfural manufacture from oat hulls. I. Study of the liquid-solid ratio. *Ind. Eng. Chem.*, 19 :422–1, 1927.
- [46] H.J. Brownlee and C.S. Miner. Industrial development for furfural. *J. Ind. Eng. Chem.*, 40 :201–4, 1948.
- [47] K.J. Zeitsch. Process and apparatus for the manufacture of furfural, DE3842825A1, 1989.
- [48] K.J. Zeitsch. Process for the manufacture of furfural, WO2000047569A1, 2000.
- [49] J. Gravitis, N. Vedernikov, and J. Zandersons. Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes. *American Chemical Society*, pages CELL–025, 1999.
- [50] K.J. Zeitsch. *The chemistry and technology of furfural and its many byproducts*. elsevier, 2000.
- [51] Cui S.W. *Food carbohydrates : chemistry, physical properties, and applications*. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor and Francis Group., 2005.
- [52] E.R. Garrett and B.H. Dvorchik. Kinetics and mechanisms of the acid degradation of the aldopentoses to furfural. *J. Pharm. Sci.*, 58(7) :813–20, 1969.
- [53] R. O’Neill, M.N. Ahmad, L. Vanoye, and F. Aiouache. Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite. *Indus. Eng. Chem. Res.*, 48(9) :4300–4306, 2009.
- [54] Jong W. De and G. Marcotullio. Process for the production of furfural from pentoses and/or water soluble pentosans, US20120149924A1, 2012.
- [55] G. Marcotullio and W. de Jong. Furfural formation from D-xylose : the use of different halides in dilute aqueous acidic solutions allows for exceptionally high yields. *Carbohydr. Res.*, 346(11) :1291–1293, 2011.
- [56] H. Rasmussen, H.R. Sorensen, and A.S. Meyer. Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery : sugar reaction mechanisms. *Carbohydr Res*, 385 :45–57, 2014.

- [57] X. Nimlos, M.R. Qian, M. Davis, M.E. Himmel, and D.K. Johnson. Energetics of xylose decomposition as determined using quantum mechanics modeling. *J. Phys. Chem. A*, 110(42) :11824–11838, 2006.
- [58] X. Qian, M.R. Nimlos, M. Davis, D.K. Johnson, and M.E. Himmel. Ab initio molecular dynamics simulations of D-glucose and D-xylose degradation mechanisms in acidic aqueous solution. *Carbohydr. Res.*, 340(14) :2319–2327, 2005.
- [59] M.J.Jr. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, and G.N. Richards. Kinetic studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high temperature. 3. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. *Carbohydr. Res.*, 217 :71–85, 1991.
- [60] J.B. Binder, J.J. Blank, A.V. Cefali, and R.T. Raines. Synthesis of furfural from xylose and xylan. *ChemSusChem*, 3(11) :1268–1272, 2010.
- [61] T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, and O. Theander. The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by ^1H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.*, 276(2) :309–20, 1995.
- [62] V. Choudhary, A.B. Pinar, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, and R.F. Lobo. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media. *ACS Catal.*, 1(12) :1724–1728, 2011.
- [63] V. Choudhary, S.I. Sandler, and D.G. Vlachos. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Bronsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catal.*, 2(9) :2022–2028, 2012.
- [64] T. Suzuki, T. Yokoi, R. Otomo, J.N. Kondo, and T. Tatsumi. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst : Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. *Appl. Catal., A*, 408(1-2) :117–124, 2011.
- [65] X. Li, Y. Zhang, Y. Xia, B. Hu, L. Zhong, Y. Wang, and G. Lu. One-pot catalytic conversion of xylose to furfural on mesoporous niobium phosphate. *Wuli Huaxue Xuebao*, 28(10) :2349–2354, 2012.
- [66] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jager, P. L. Arias, and E. Kemnitz. Functionalized partially hydroxylated MgF₂ as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural. *J. Catal.*, 305 :81–91, 2013.
- [67] R. Weingarten, G.A. Tompsett, Jr. Conner, W.C., and G.W. Huber. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates : The role of Lewis and Bronsted acid sites. *J. Catal.*, 279(1) :174–182, 2011.
- [68] E. Heuser and L. Brunner. Pentosans. IV. Hydrolysis of xylans with diluted acids. *J. Prakt. Chem.*, 104 :264–81, 1922.
- [69] F.A. Riera, R. Alvarez, and J. Coca. Production of furfural by acid hydrolysis of corncobs. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 50(2) :149–55, 1991.
- [70] J.N. Chheda, Y. Roman-Leshkov, and J.A. Dumesic. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides. *Green Chem.*, 9(4) :342–350, 2007.
- [71] R. Weingarten, J. Cho, Jr. Conner, W.C., and G.W. Huber. Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating. *Green Chem.*, 12(8) :1423–1429, 2010.
- [72] G. Marcotullio and W. de Jong. Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions. *Green Chem.*, 12(10) :1739–1746, 2010.
- [73] O. Yemis and G. Mazza. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction. *Bioresour. Technol.*, 102(15) :7371–7378, 2011.
- [74] C. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, and Z. Wang. Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts. *Carbohydr. Res.*, 350 :77–80, 2012.
- [75] C. Burket and S. Sabesan. Process for furfural production from biomass, WO2012115706A2, 2012.
- [76] M.M.J. Campos, R. Mariscal, M. Ojeda, and G.M. Lopez. Cyclopentyl methyl ether : A green co-solvent for the selective dehydration of lignocellulosic pentoses to furfural. *Bioresour. Technol.*, 126 :321–327, 2012.
- [77] E.I. Guerbuez, S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid in biphasic reactors with alkylphenol solvents. *ChemSusChem*, 5 :383–387, 2012.
- [78] R. Lehnen, B. Saake, and H.H. Nimz. Furfural and hydroxymethyl furfural as by-products of FORMACELL pulping. *Holzforchung*, 55(2) :199–204, 2001.
- [79] W. Yang, P. Li, D. Bo, and H. Chang. The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydr. Res.*, 2012.
- [80] K. Lamminpää, J. Ahola, and J. Tanskanen. Kinetics of xylose dehydration into furfural in formic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(18) :6297–6303, 2012.
- [81] A. Singh, K. Das, and D.K. Sharma. Integrated process for production of xylose, furfural, and glucose from bagasse by two-step acid hydrolysis. *Indus. Eng. Chem. Proc. Design Dev.*, 23(2) :257–62, 1984.
- [82] G.H. Park, H.G. Lee, S.M. Lee, S.B. Kim, and E.D. Park. Method for continuous preparation of furfural from xylose, KR2012059251A, 2012.

- [83] D.W. Rackemann, J.P. Bartley, and W.O.S. Doherty. Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural. *Ind. Crops Prod.*, 52 :46–57, 2014.
- [84] L. Vanoye, M. Faselow, J.D. Holbrey, M.P. Atkins, and K.R. Seddon. Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride. *Green Chem.*, 11(3) :390–396, 2009.
- [85] W. Yang, P. Li, D. Bo, H. Chang, X. Wang, and T. Zhu. Optimization of furfural production from D-xylose with formic acid as catalyst in a reactive extraction system. *Bioresour. Technol.*, 133C :361–369, 2013.
- [86] C. Liu and C.E. Wyman. The enhancement of xylose monomer and xylotriose degradation by inorganic salts in aqueous solutions at 180C. *Carbohydr. Res.*, 341(15), 2006.
- [87] Y. Yang, C.-W. Hu, and M.M. Abu-Omar. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using AlCl_3 [n.8901]6 H_2O in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. *ChemSusChem*, 5(2) :405–410, 2012.
- [88] F. Tao, H. Song, and L. Chou. Efficient process for the conversion of xylose to furfural with acidic ionic liquid. *Can. J. Chem.*, 89(1) :83–87, 2011.
- [89] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, and K. Ebitani. One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts. *Chem. Lett.*, 39(8) :838–840, 2010.
- [90] L. Mao, L. Zhang, N. Gao, and A. Li. Seawater-based furfural production via corncob hydrolysis catalyzed by FeCl_3 in acetic acid steam. *Green Chem.*, 15(3) :727–737, 2013.
- [91] A.S. Dias, M. Pillinger, and A.A. Valente. Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids. *Appl. Catal., A*, 285(1-2) :126–131, 2005.
- [92] R. Xing, W. Qi, and G.W. Huber. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy Environ. Sci.*, 4(6) :2193–2205, 2011.
- [93] Mei-fang Mao, Zheng-gui Gu, and Jing-min Ding. Study on solvent cross-current extraction of furfural aqueous solution. *Tianjin Huagong*, 20(2) :29–31, 2006.
- [94] T. Zhang, R. Kumar, and C.E. Wyman. Enhanced yields of furfural and other products by simultaneous solvent extraction during thermochemical treatment of cellulosic biomass. *RSC Adv.*, 3(25) :9809–9819, 2013. C.
- [95] R. Karinen, K. Vilonen, and M. Niemelae. Biorefining : Heterogeneously catalyzed reactions of carbohydrates for the production of furfural and hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 4(8) :1002–1016, 2011.
- [96] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, and P. L. Arias. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates : A review. *Catal. Today*, page Ahead of Print, 2013.
- [97] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M. B. Gueemez, and P. L. Arias. Furfural production from xylose + glucose feedings and simultaneous N_2 -stripping. *Green Chem.*, 14(11) :3132–3140, 2012.
- [98] I. Agirrezabal-Telleria, A. Larreategi, J. Requies, M. B. Gueemez, and P. L. Arias. Furfural production from xylose using sulfonic ion-exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen. *Bioresour. Technol.*, 102(16) :7478–7485, 2011.
- [99] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, and P. L. Arias. Production of furfural from pentosan-rich biomass : Analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping. *Bioresour. Technol.*, 143 :258–264, 2013.
- [100] J.A. Dumesic, D.M. Alonso, E.I. Guerbuez, and S. G Wettstein. Production of levulinic acid, furfural, and gamma valerolactone from C5 and C6 carbohydrates in mono- and biphasic systems using gamma-valerolactone as a solvent, US20120302767A1, 2012.
- [101] X. Hu, C. Lievens, and C.-Z. Li. Acid-catalyzed conversion of xylose in methanol-rich medium as part of bio-refinery. *ChemSusChem*, 5(8) :1427–1434, S1427/1–S1427/7, 2012.
- [102] L. Zhang, H. Yu, and P. Wang. Solid acids as catalysts for the conversion of D-xylose, xylan and lignocellulosics into furfural in ionic liquid. *Bioresour. Technol.*, 136 :515–521, 2013.
- [103] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, and P. L. Arias. Production of furfural from pentosan-rich biomass : Analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping. *Bioresour. Technol.*, 143 :258–264, 2013.
- [104] V. V. Ordonsky, J. C. Schouten, der Schaaf J. van, and T. A. Nijhuis. Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural. *Appl. Catal., A*, 451(0) :6–13, 2013.
- [105] IZA-SC. Database of zeolites structures. <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>, 2007.
- [106] C. Moreau, R. Durand, D. Peyron, J. Duhamet, and P. Rivalier. Selective preparation of furfural from xylose over microporous solid acid catalysts. *Ind. Crop. Prod.*, 7(2,3) :95–99, 1998.

- [107] S.J. You and E.D. Park. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 186 :121–129, 2014.
- [108] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, and A.A. Valente. Catalytic cyclodehydration of xylose to furfural in the presence of zeolite H-Beta and a micro/mesoporous Beta/TUD-1 composite material. *Appl. Catal., A*, 388(1-2) :141–148, 2010.
- [109] M.M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, and A.A. Valente. Aqueous-phase dehydration of xylose to furfural in the presence of MCM-22 and ITQ-2 solid acid catalysts. *Appl. Catal., A*, 417-418 :243–252, 2012.
- [110] S. Lima, M. Pillinger, and A.A. Valente. Dehydration of D-xylose into furfural catalysed by solid acids derived from the layered zeolite Nu-6(1). *Catal. Commun.*, 9(11-12) :2144–2148, 2008.
- [111] J. Lessard, J.-F. Morin, J.-F. Wehrung, D. Magnin, and E. Chornet. High yield conversion of residual pentoses into furfural via zeolite catalysis and catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Top. Catal.*, 53(15-18) :1231–1234, 2010.
- [112] M.M. Antunes, S. Lima, A. Fernandes, J. Candeias, M. Pillinger, S.M. Rocha, M.F. Ribeiro, and A.A. Valente. Catalytic dehydration of d-xylose to 2-furfuraldehyde in the presence of Zr-(W,Al) mixed oxides. Tracing by-products using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Catal. Today*, 195(1) :127–135, 2012.
- [113] R. Sahu and P.L. Dhepe. A one-pot method for the selective conversion of hemicellulose from crop waste into C5 sugars and furfural by using solid acid catalysts. *ChemSusChem*, 5(4) :751–761, 2012.
- [114] J.R. Gallo, D.M. Alonso, M.A. Mellmer, J.H. Yeap, H.C. Wong, and J.A. Dumesic. Production of furfural from lignocellulosic biomass using beta zeolite and biomass-derived solvent. *Top. Catal.*, 56(18-20) :1775–1781, 2013.
- [115] C. Garcia-Sancho, I. Sadaba, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, J. Santamaria-Gonzalez, M. Lopez-Granados, and P. Maireles-Torres. Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts. *ChemSusChem*, 6(4) :635–642, 2013.
- [116] C. Garcia-Sancho, I. Agirrezabal-Telleria, M. B. Guemez, and P. Maireles-Torres. Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Appl. Catal., B*, 152-153 :1–10, 2014.
- [117] X. Shi, Y. Wu, P. Li, H. Yi, M. Yang, and G. Wang. Catalytic conversion of xylose to furfural over the solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{SBA-15}$ catalysts. *Carbohydr. Res.*, 346(4) :480–487, 2011.
- [118] I. Agirrezabal-Telleria, J. Requies, M. B. Guemez, and P. L. Arias. Dehydration of D-xylose to furfural using selective and hydrothermally stable arenesulfonic SBA-15 catalysts. *Appl. Catal., B*, 145 :34–42, 2014.
- [119] J. Zhang, J. Zhuang, Lu. Lin, S. Liu, and Z. Zhang. Conversion of D-xylose into furfural with mesoporous molecular sieve MCM-41 as catalyst and butanol as the extraction phase. *Biomass Bioenerg.*, 39 :73–77, 2012.
- [120] G.H. Jeong, E.G. Kim, S.B. Kim, E.D. Park, and S.W Kim. Fabrication of sulfonic acid modified mesoporous silica shells and their catalytic performance with dehydration reaction of D-xylose into furfural. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 144(13) :134–139, 2011.
- [121] S.J. You, Y.T. Kim, and E.D. Park. Liquid-phase dehydration of D-xylose over silica-alumina catalysts with different alumina contents. *React. Kinet., Mech. Catal.*, 111 :521–534, 2014.
- [122] A.S. Dias, M. Pillinger, and A.A. Valente. Mesoporous silica-supported 12-tungsto-phosphoric acid catalysts for the liquid phase dehydration of D-xylose. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 94(1-3) :214–225, 2006.
- [123] A.S. Dias, S. Lima, P. Brandao, M. Pillinger, J. Rocha, and A.A. Valente. Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates. *Catal. Lett.*, 108(3-4) :179–186, 2006.
- [124] C. Moreau. Zeolites and related materials for the food and non food transformation of carbohydrates. *Agro-Food-Industry Hi-Tech*, 13(1) :17–26, 2002.
- [125] I. Agirrezabal-telleria, C. Garcia-Sancho, P. Maireles-torres, and P.L. Arias. Dehydration of xylose to furfural using a lewis or bronsted acid catalyst and N2 stripping. *Cuihua Xuebao*, 34 :1402–1406, 2013.
- [126] C. Garcia-Sancho, J. M. Rubio-Caballero, J. M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, and P. Maireles-Torres. Mesoporous Nb_2O_5 as solid acid catalyst for dehydration of D-xylose into furfural. *Catal. Today*, page Ahead of print, 2014.
- [127] A.S. Dias, S. Lima, D. Carriazo, V. Rives, M. Pillinger, and A.A. Valente. Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of D-xylose into furfural. *J. Catal.*, 244(2) :230–237, 2006.
- [128] A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A.A. Valente. Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural. *Catal. Lett.*, 114(3-4) :151–160, 2007.
- [129] A. Chareonlimkun, V. Champreda, A. Shotipruk, and N. Laosiripojana. Catalytic conversion of sugarcane bagasse, rice husk and corncob in the presence of TiO_2 , ZrO_2 and mixed-oxide $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ under hot compressed water (HCW) condition. *Bioresour. Technol.*, 101(11) :4179–4186, 2010.

- [130] G.D. Yadav and R.V. Sharma. Process for production of furfural from xylose by using heterogeneous catalyst, 2010MU02768, 20101005. 2010.
- [131] I. Sadaba, S. Lima, A.A. Valente, and G.M. Lopez. Catalytic dehydration of xylose to furfural : vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species. *Carbohydr. Res.*, 346(17) :2785–2791, 2011.
- [132] L. Cheng, C. Guo, X. Song, G. Yu, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, and W. Ding. High performance mesoporous zirconium phosphate for dehydration of xylose to furfural in aqueous-phase. *RSC Adv.*, 3(45) :23228–23235, 2013.
- [133] W. Daengprasert, P. Boonnoun, N. Laosiripojana, M. Goto, and A. Shotipruk. Application of sulfonated carbon-based catalyst for solvothermal conversion of cassava waste to hydroxymethylfurfural and furfural. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50(13) :7903–7910, 2011.
- [134] E. Lam, J.H. Chong, E. Majid, Y. Liu, S. Hrapovic, A.C.W. Leung, and J.H.T. Luong. Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water. *Carbon*, 50(3) :1033–1043, 2012.
- [135] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jager, P. L. Arias, and E. Kemnitz. Functionalized partially hydroxylated MgF₂ as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural. *J. Catal.*, 305 :81–91, 2013.
- [136] H. Li, S. Wang, W Wang, J. Ren, F. Peng, R. Sun, and L. Liang. One-step heterogeneous catalytic process for the dehydration of xylan into furfural. *BioResources*, 8(3) :3200–3211, 12 pp., 2013.
- [137] A. Zelnik. A method and device for a continuous production of furfural and acetic acid, 1099811, 1968.
- [138] W. Kanzler. Method for the recovery of furfural, acetic acid and formic acid, 4401514, 1983.
- [139] D.J. Medeiros and M.B. Burnett. Furfural process, US4533743A, 1985.
- [140] P.L. Dhepe and R. Sahu. A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose. *Green Chem.*, 12(12) :2153–2156, 2010.
- [141] L.A. Cabezas, J.L. Barcena, J. Coca, and M. Cockrem. Extraction of furfural from aqueous solutions using alcohols. *J. Chem. Eng. Data*, 33(4) :435–7, 1988.
- [142] L. Zhang, H. Yu, P. Wang, and Y. Li. Production of furfural from xylose, xylan and corncob in gamma-valerolactone using FeCl₃·6H₂O as catalyst. *Bioresour. Technol.*, 151 :355–360, 2014.
- [143] A.S. Dias, M. Pillinger, and A.A. Valente. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts. *J. Catal.*, 229(2) :414–423, 2005.
- [144] A.S. Dias, S. Lima, M. Pillinger, and A.A. Valente. Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural. *Carbohydr. Res.*, 341(18) :2946–2953, 2006.
- [145] P. Bhaumik and P.L. Dhepe. Efficient, stable, and reusable silicoaluminophosphate for the one-pot production of furfural from hemicellulose. *ACS Catal.*, 3(10) :2299–2303, 2013.
- [146] T. Stein. Iron-catalysed furfural production in biobased biphasic systems : From pure sugars to direct use of crude xylose effluents as feedstock. *ChemSusChem*, 4 :1592–1594, 2011.
- [147] S. Lima, M.M. Antunes, A. Fernandes, M. Pillinger, M.F. Ribeiro, and A.A. Valente. Dehydration of xylose into furfural in the presence of crystalline microporous silicoaluminophosphates. *Catal. Lett.*, 135(1-2) :41–47, 2010.
- [148] N. Essayem, de Souza R. Lopes, F. Rataboul, and A.-C. Doiseau. Method for preparing furfural, WO2013030131A1, 2013.

Chapitre 2

Partie expérimentale

Résumé

Dans ce deuxième chapitre sont présentées les différentes matières premières employées tout au long de cette thèse, ainsi que leur provenance. Ensuite, les deux réacteurs utilisés pour les tests catalytiques - un réacteur fermé et un réacteur à lit fixe - sont décrits en détail, ainsi que leur fonctionnement. Ensuite, toutes les techniques d'analyse permettant l'identification et la quantification des produits de réaction sont détaillées, avant de présenter celles nécessaires à la caractérisation des catalyseurs hétérogènes (propriétés physico-chimiques et propriétés acides).

2.1 Matières premières et catalyseurs utilisés

L'ensemble des produits utilisés pour les différents tests catalytiques et synthèses de matériaux catalytiques a été fourni par Sigma-Aldrich. Il s'agit des L(-)xylose, D(+)-xylose, D(-)arabinose, D-xylulose (>98,5 %), furfural (>99 %), acide acétique (>99 %), acide formique (>95 %), acide propionique (>99 %), acide butyrique (> 99 %), acide formique (solution aqueuse 85 %), acide lévulinique (>99 %), acide tartrique, acide *trans*-aconitique, acide itaconique, acide citrique (>99 %), acide méthanesulfonique (>99,5 %), acide paratoluènesulfonique (>98,5 %), diméthylsulfoxyde (>99,5 %), acide sulfurique (>99,99 %) et carbonate de césium.

Le carbure de silicium (SiC) utilisé dans le réacteur continu est fourni par VWR Chemicals. Deux granulométries sont employées : 0,037 et 1,680 mm.

Concernant les catalyseurs utilisés, l'hydroxyde de niobium a été obtenu de CBMM-Brésil (Companhia Brasileira de Metalurgica e Mineração), les zéolithes HY (Si/Al = 15 et 40) et ZSM-5 (Si/Al = 40 et 500) ont été fournies par IFPEN et l'argile Montmorillonite K10 par Sigma-Aldrich. La zircone tungstée (ZrW) a été préparée par échange anionique via une méthode optimisée [1] et le sel de césium Cs₂HPW₁₂O₄₀ a été synthétisé par précipitation grâce à une procédure déjà décrite [2]. Le charbon L4S mésoporeux est fourni par Ceca (Arkema group) et l'épicéa broyé a été fourni par IFPEN.

2.2 Tests catalytiques

2.2.1 Réacteur fermé

2.2.1.1 Appareillage

La première partie des tests catalytiques a été réalisée en réacteur fermé dans un autoclave en Hastelloy d'une contenance de 100 mL et chemisé d'un insert en téflon parfaitement adapté à la taille du réacteur. Un manteau chauffant de taille adaptée au réacteur permet une montée en température homogène de 5°C.min⁻¹ et des thermocouples reliés au manteau et au fond du réacteur régulent la température. L'agitation est réalisée à l'aide d'un barreau aimanté agité magnétiquement ($V_{max} = 800 \text{ tr.min}^{-1}$). Le réacteur est représenté sur la Figure 2.1.

L'autoclave est équipé d'un disque de rupture utilisé en protection primaire et éprouvé à 100 bar.

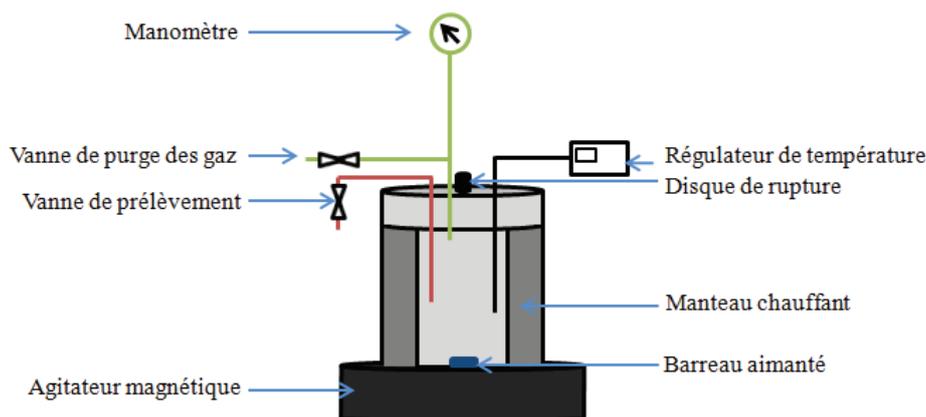


FIGURE 2.1 – Schéma du réacteur fermé

2.2.1.2 Déroulement d'un test catalytique en réacteur fermé

Lors des tests catalytiques réalisés dans l'insert en téflon placé dans le réacteur, sont ajoutés successivement le pentose (0,6 g), le catalyseur (30 mg) et le solvant (60 mL). De l'eau Mili-Q ultra pure est utilisée. Une fois fermé, l'autoclave est purgé trois fois à température ambiante avec de l'argon puis laissé à la pression atmosphérique, avant d'être chauffé à la température voulue. L'agitation est lancée dès la mise en marche du manteau chauffant. Le temps zéro est défini comme le moment où la température du réacteur a atteint la valeur voulue (25 min pour la température de consigne de 150°C). Une fois la réaction terminée, le réacteur est trempé dans un bain de glace, le retour à la température ambiante se faisant en 20 min. Le ciel gazeux est évacué puis le solide est séparé du milieu réactionnel par filtration (Millipore, 0,45 μm). Le solide récupéré est composé du catalyseur usagé et des éventuels produits insolubles dans le milieu. Il est analysé après séchage à l'air. La phase liquide est également conservée pour des analyses ultérieures.

2.2.2 Réacteur à flux continu

2.2.2.1 Appareillage

Une partie des tests catalytiques est réalisée dans un réacteur à flux continu en Hastelloy d'un volume total de 28,3 cm^3 , comme représenté sur la Figure 2.2 ci-dessous.

Le corps même du réacteur est composé de trois parties, le diamètre interne étant de 1,5 cm et les extrémités reliées à des tubulures de diamètre interne 1/8. L'étanchéité du réacteur est assurée par des joints en acier. Une pompe Eldex permet d'introduire le substrat à la concentration

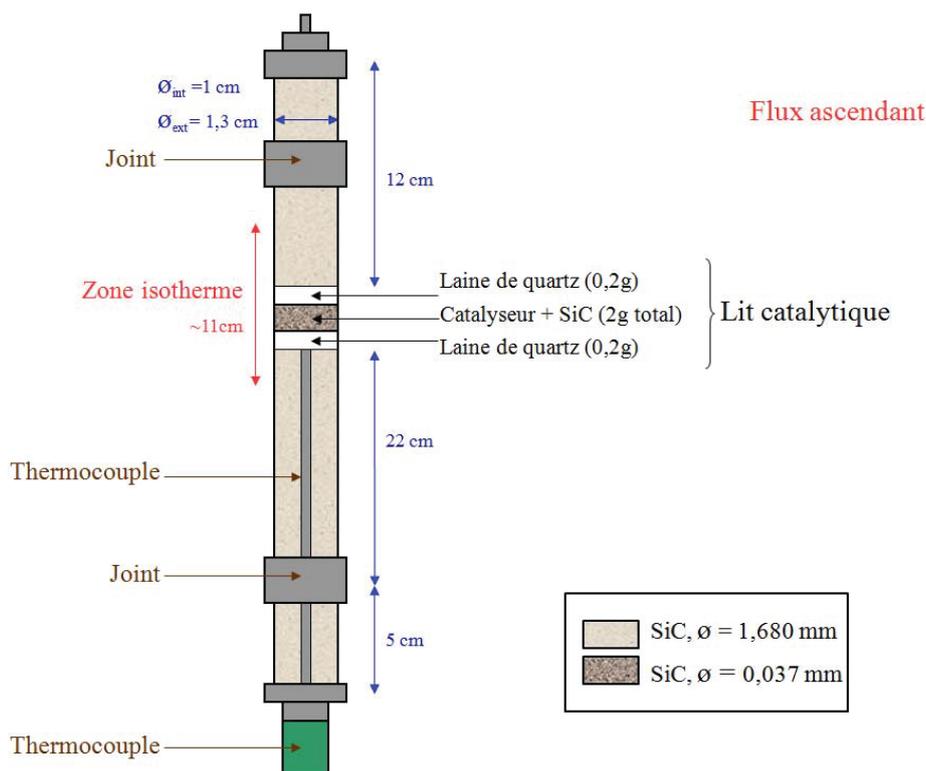


FIGURE 2.2 – Schéma du réacteur continu

voulue dans le réacteur (flux ascendant) avec un débit variant de $0,01$ à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le corps du réacteur est chauffé par un four à la température maximale de 350°C . La température du lit catalytique est régulée et contrôlée par un thermocouple situé à la base du lit catalytique, à l'intérieur du réacteur. Le mélange réactionnel est refroidi par un condenseur situé à la sortie du réacteur. Une réserve de faible volume permet de contrôler la quantité de produits liquides. Enfin, une vanne de prélèvement permet le suivi temporel de la réaction en réalisant des prélèvements de la phase liquide au cours du temps. La pression est régulée à $\pm 1 \text{ bar}$. Le schéma du réacteur est représenté sur la Figure 2.3.

Le pilote est équipé de plusieurs systèmes de sécurité :

- Un disque de rupture éprouvé à 100 bar comme protection des surpressions éventuelles.
- Une vanne de dépressurisation manuelle.
- Une alarme de sécurité sur le four pour éviter toute surchauffe.
- Un bouton d'arrêt d'urgence pour pallier n'importe quel problème.

2.2.2.2 Déroulement d'un test catalytique en réacteur continu

Lors de ces tests, le réacteur est rempli de carbure de silicium (SiC) de granulométrie 1,680 mm. Le lit catalytique est disposé sur l'extrémité du thermocouple interne. Il se compose du

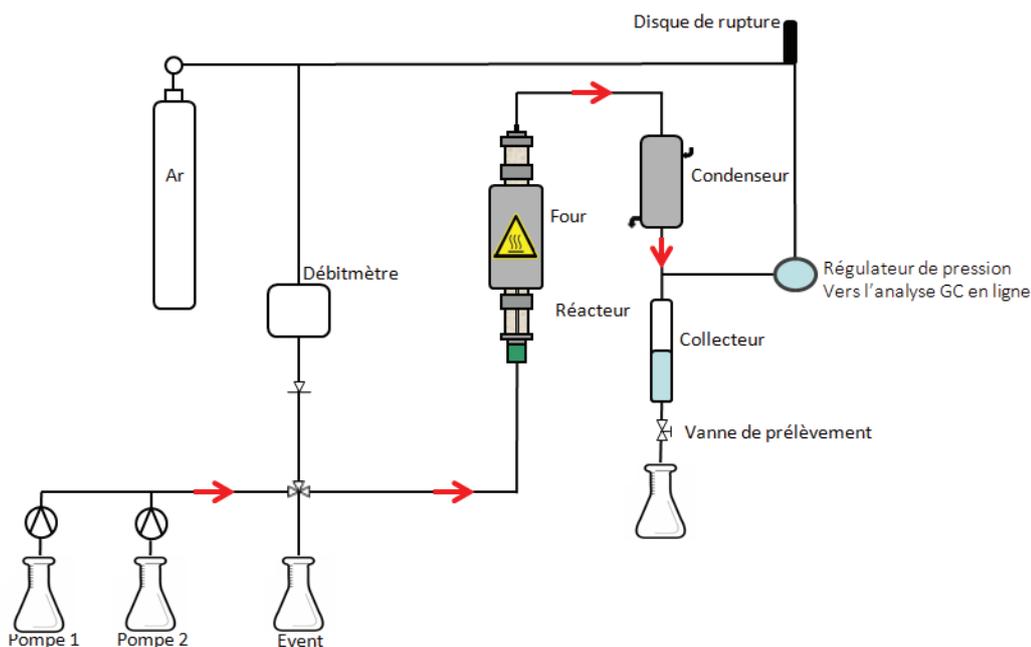


FIGURE 2.3 – Schéma de l'installation comprenant le réacteur continu

catalyseur broyé dilué dans du carbure de silicium de granulométrie 0,037 mm et est maintenu de part et d'autre par un tampon de laine de quartz. Le réacteur est soumis à une pression de 70 bars d'argon et un flux de gaz peut être appliqué. Une fois la température voulue atteinte (rampe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), le substrat liquide est injecté dans le réacteur. En utilisant des conditions standards, à savoir un débit de $0,6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, une température de 150°C et une pression de 70 bar, les premières gouttes de liquide réactionnel sont récupérées après une heure (2 mL). Le moment où a lieu ce premier prélèvement est considéré comme le temps zéro de la réaction. Des échantillons (3 mL) sont récupérés à intervalles réguliers jusqu'à la fin de la réaction, le reste du liquide réactionnel étant évacué. Une fois la réaction terminée, le réacteur est lavé, séché et le lit catalytique récupéré pour analyses ultérieures. Pour la séparation du catalyseur usagé, la laine de quartz est enlevée et le lit est mis en suspension dans de l'eau ultra pure. Le catalyseur est ensuite récupéré grâce à la décantation du carbure de silicium. Il est ensuite séché à l'étuve à 120°C pendant 5 heures.

2.3 Identification et quantification des produits de réaction

Après la réaction, tous les produits sont récupérés en phase liquide, ce qui a été attesté par des analyses réalisées en ligne par une chromatographie en phase gazeuse, précédemment couplée au réacteur continu. La phase liquide contenant les produits et le réactif qui n'a pas réagi est filtrée

sur un filtre seringue Millipore 0,2 μm .

2.3.1 Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC)

La phase liquide filtrée est analysée par HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) Shimadzu équipée d'un détecteur par indice de réfraction (RID). La colonne utilisée est une Coregel 87C, et l'éluant est de l'eau Mili-Q ultra pure. Le débit d'éluant appliqué est de 0,6 mL.min⁻¹ en mode isocratique, pour une température de colonne de 70°C. La pression dans le système est de 70 bar. La quantification se fait à partir d'un étalonnage classique direct, en déterminant le coefficient de réponse de chaque produit et réactif de réaction à partir de composés purs fournis par Sigma-Aldrich. Des volumes constants de produits sont injectés via une boucle d'injection (20 μL) et un passeur d'échantillons. Les calculs se font d'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = K \times C \quad (2.1)$$

Avec

- A , l'aire du composé à la concentration massique donnée
- K , le coefficient de réponse du composé
- C , la concentration massique du composé (g.L^{-1})

La conversion du sucre est déterminée par la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{xylose}_i - \text{xylose}_t}{\text{xylose}_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Avec xylose_i , la quantité molaire initiale en xylose et xylose_t , la quantité molaire en xylose au temps t de la réaction.

De même, le rendement et la sélectivité en furfural se calculent de la manière suivante :

$$\text{Rendement (mol\%)} = \frac{\text{furfural}_t}{\text{xylose}_i} \times 100 \quad (2.3)$$

$$\text{Sélectivité (mol\%)} = \frac{\text{Rendement}}{\text{Conversion}} \times 100 \quad (2.4)$$

Avec furfural_t , la quantité molaire de furfural formé au temps t de la réaction.

Une deuxième HPLC Dionex équipée d'un détecteur par indice de réfraction (RID) est utilisée. Une colonne Coregel 107H plus apte à la séparation des acides carboxyliques est employée. Une

température de colonne de 40°C est appliquée pour un débit de 0,6 mL.min⁻¹ en mode isocratique d'acide sulfurique aqueux (10 mM) pour éluant [3].

2.3.2 Chromatographie ionique

L'analyse de la phase liquide par chromatographie ionique permet de séparer des composés supplémentaires de type sucres qui ne le sont pas sur les deux autres systèmes présentés précédemment. L'appareil utilisé est un ICS 3000 de Dionex équipé d'un détecteur électrochimique permettant de détecter sélectivement les sucres. Les analyses sont réalisées sur une colonne CarboPac PA1, en utilisant comme éluant une solution aqueuse de soude (300 mM) avec un débit de 1 mL.min⁻¹. La température est fixée à 40°C. Le programme de gradient d'élution présenté dans la Figure 2.4 est utilisé.

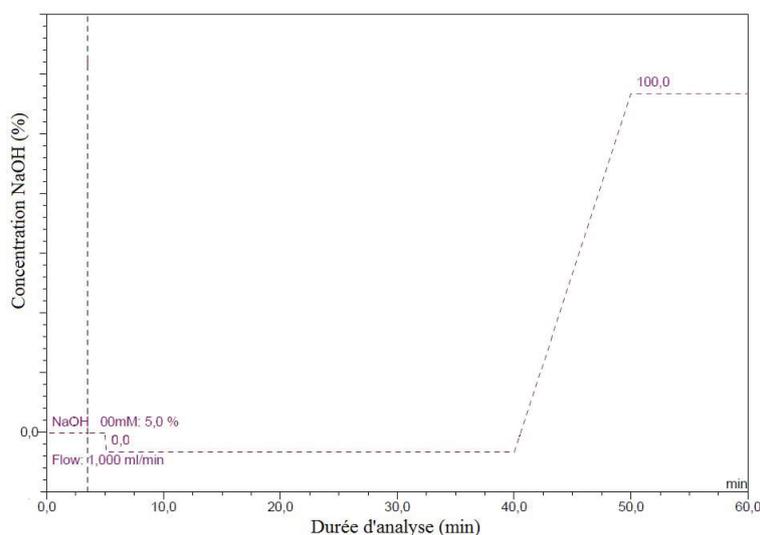


FIGURE 2.4 – Programme d'élution utilisé en chromatographie ionique

2.3.3 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La réaction de déshydratation du xylose en furfural peut entraîner la dégradation de ce dernier suivant les conditions réactionnelles appliquées. Lors de l'analyse de la phase liquide par HPLC, tous les produits n'ont pas pu être identifiés. Certains de ces composés ont pu être identifiés par l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et recoupant les analyses avec les données présentes dans la littérature [4]. L'analyse de la phase liquide est réalisée sur un GC-MS QP2010S Shimadzu, en présence d'une colonne SLB5ms et

d'hélium comme gaz vecteur. Le programme de température utilisé est détaillé dans le Tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Programme de température lors de l'analyse par GC-MS

Rampe de température (°C.min ⁻¹)	Température finale (°C)	Durée du palier (min)
-	40	2
5	100	5
10	230	10

Les réactions ayant lieu en majorité dans l'eau, les échantillons sont dilués dans de l'éthanol avant d'être analysés. La détection du spectromètre de masse est arrêtée entre 1 et 3 min après le début de l'analyse, pour éviter la saturation du signal.

2.3.4 Mesure du Carbone Organique Total (COT)

Les mesures de carbone organique total (COT) sont réalisées dans certains cas pour calculer la part des produits présents en phase liquide. Ces mesures sont réalisées sur l'appareil TOC-VCSH Shimadzu doté d'un passeur d'échantillon (ASI-V).

La mesure du carbone total est la mesure du carbone organique en solution. Le carbone sous forme inorganique est en premier lieu transformé en CO₂ avant la mesure et éliminé par addition d'HCl à 2 M et bullage d'air. L'échantillon contenant le carbone organique restant est chauffé dans un four à 720°C sur catalyseur Pt/Al₂O₃ et sous flux d'air. Le carbone organique est transformé en CO₂ par combustion de l'échantillon. L'air alors chargé en CO₂ est refroidi, asséché et la quantité de CO₂ est mesurée par infra-rouge. Deux à trois mesures sont faites pour chaque échantillon et la moyenne est retenue. Un étalonnage est réalisé régulièrement avec l'hydrogénéphthalate de potassium.

2.3.5 Traitement de la phase solide

La phase solide récupérée après filtration est constituée en grande partie du catalyseur hétérogène et d'humines insolubles dans le milieu. Cette phase est analysée par les mêmes techniques de caractérisation des solides acides décrites par la suite.

2.4 Caractérisations des catalyseurs hétérogènes

2.4.1 Caractérisations physico-chimiques

2.4.1.1 Isotherme d'adsorption d'azote et surface spécifique (BET)

La porosité des catalyseurs a été déterminée par des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à la température de 77°K. L'appareil utilisé dans le laboratoire est un ASAP 2020 de Micrometrics. Le calcul de la surface spécifique a été effectué en utilisant le modèle classique BET de Brunauer, Emmett et Teller [5]. Avant l'analyse, les matériaux ont été dégazés sous un vide de 10^{-4} atm. La température de dégazage est de 400°C pendant 2 heures (rampe de montée en température : $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour les zéolithes, la zircone tungstée, l'argile K10, le sel de césium, le charbon L4S et les matériaux calcinés à base de niobium à 600°C. Les solides à base de niobium non calcinés, l'hydroxyde de niobium et les charbons préparés dans le laboratoire ont été désorbés pendant 5 heures à 150°C ($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). La rampe de désorption utilisée a été construite dans le laboratoire.

2.4.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière et permet l'identification des phases cristallines présentes dans le solide. Les analyses ont été réalisées par le service scientifique de l'IRCELYON sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25 équipé d'une anode au cuivre $\text{Cu K}_{\alpha 1+\alpha 2}$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). La puissance de travail est de 50 kV – 35 mA. Les échantillons ont été analysés de 4 à 70° (2θ) avec un pas de mesure de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 seconde par pas. Les diffractogrammes ont été réalisés à pression et température ambiantes sur des poudres non traitées. Cette technique est basée sur la loi de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \tag{2.5}$$

Avec

- d , la distance inter-réticulaire (m)
- θ , le demi-angle de diffraction (°)
- n , l'ordre de réflexion
- λ , la longueur d'onde des rayons X (m)

2.4.1.3 Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires sont réalisées par le service d'analyse de l'IRCELYON et permettent de vérifier les teneurs en éléments chimiques des différents catalyseurs utilisés. Le solide à analyser est minéralisé et solubilisé selon une méthode spécifique puis les éléments chimiques sont quantifiés par émission optique à plasma (ICP-OES). L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Activia de Jobin Yvon. Le solide est préalablement minéralisé avec un mélange d'acide sulfurique, d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique. Le tout est ensuite évaporé puis repris avec NaOH pour W, HNO₃ pour Al et P, et HCl pour Si. La lixiviation des éléments des catalyseurs dans la phase liquide est analysée par évaporation sur plaque chauffante, calcination à 600°C puis reprise par H₂SO₄ et HNO₃.

2.4.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB des catalyseurs sont réalisées sur un appareil Jeol JSM 5800LV dans le laboratoire par le service d'analyse de l'IRCELYON. Le système d'analyse se fait par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) à diode Si-Li (PGT). La tension appliquée est de 0,3 à 30 kV, et la résolution de 3,5 nm. Ces analyses permettent d'observer les morphologies, tailles et arrangement des particules constituant le solide.

2.4.2 Caractérisations des propriétés acides

2.4.2.1 Adsorption d'ammoniac suivie par thermogravimétrie

L'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon soumis à un flux gazeux. L'appareil, Sétaram 92-12, est disponible au laboratoire. La méthode comprend un prétraitement du catalyseur (identique à celui appliqué pour la mesure des surfaces spécifiques), avant que la température soit stabilisée à 80°C, température à laquelle a lieu l'adsorption puis la désorption de l'ammoniac réversiblement adsorbé (1 % dans He). La température du prétraitement dépend des solides étudiés et est la même que celle appliquée pour les mesures de surface spécifique. Le prétraitement est effectué sous un flux d'hélium de 40 cm³.min⁻¹. La mesure des quantités d'ammoniac irréversiblement adsorbées permet de calculer le nombre total de sites acides (en μmol.g⁻¹) présents sur le matériau étudié selon la formule suivante :

$$\text{Nombre de sites acides} = \frac{n_{NH_3} (\mu\text{mol, chimisorption})}{\text{catalyseur désorbé (g)}} \quad (2.6)$$

2.4.2.2 Adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie

L'adsorption d'ammoniac suivie par ATG permet de mesurer le nombre total de sites acides présents à la surface d'un catalyseur. L'adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie permet de retrouver cette valeur (à $\pm 5\%$) et donne une information supplémentaire sur la distribution de force de ces sites.

Au cours de l'adsorption d'une molécule gazeuse sur une surface solide, il y a un échange de chaleur implicite - la chaleur d'adsorption - qui peut être mesurée expérimentalement et fournit une information précieuse sur les propriétés de la surface du solide. Ce type d'interaction se produit entre des molécules d'ammoniac dans la phase gazeuse et les espèces superficielles coordinativement insaturées ou protoniques. La chaleur d'adsorption est alors un moyen de mesurer expérimentalement la force des liaisons, selon la relation suivante :

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad (2.7)$$

L'adsorption est généralement exothermique ($\Delta H_{ads} < 0$), se produit spontanément ($\Delta G_{ads} < 0$) et diminue les degrés de liberté ($\Delta S_{ads} < 0$) [6].

La technique consiste à sélectionner une molécule sonde, qui sera adsorbée via l'introduction de petites doses sur les sites actifs du solide, conformément à la saturation progressive de l'hétérogénéité de la surface du solide.

Un calorimètre est constitué d'un récipient dans lequel se produisent les phénomènes thermiques à mesurer. En général, ce récipient est placé dans une cavité dont la paroi est parfaitement calorifugée. La paroi du récipient calorimétrique constitue l'enceinte interne et la paroi de la cavité, dans laquelle il est logé, l'enceinte externe.

L'appareil utilisé dans le laboratoire est un calorimètre Tian-Calvet auquel est joint un appareillage volumétrique en verre qui permet de mesurer de faibles incréments de molécules sondes sur le catalyseur. Les deux enceintes du calorimètre sont reliées par un conducteur de chaleur permettant l'équilibre entre les deux systèmes. La capacité calorifique de l'enceinte externe est supposée infiniment grande et sa température non modifiée par le flux de chaleur en entrée ou en sortie. La quantité de chaleur traversant le conducteur est mesurée en fonction du temps, et correspond à l'intensité de la modification physique produite dans le conducteur par le flux de chaleur. L'introduction dans le système de petites doses de gaz recouvrant progressivement les sites actifs de force décroissante du catalyseur, permet la détermination de l'hétérogénéité de

surface [7].

Au laboratoire, l'adsorption de l'ammoniac est réalisée à 80°C pour mesurer l'acidité des catalyseurs. L'adsorption de n molécules de gaz, à température constante, donne lieu au dégagement d'une quantité de chaleur Q . La chaleur différentielle d'adsorption Q_{diff} est définie par :

$$Q_{diff} = \frac{\Delta Q}{\Delta n} \quad (2.8)$$

La variation de la chaleur différentielle est représentée en fonction du taux de recouvrement de la surface du solide. La détermination du volume adsorbé et de la chaleur dégagée pour chaque dose permet de caractériser l'acidité des solides analysés, tant qualitativement que quantitativement.

Avant ce dosage micro-calorimétrique des sites acides, le catalyseur doit être prétraité sous vide, la température du prétraitement dépendant de la nature du catalyseur. La pression en fin de traitement doit atteindre 10^{-5} torr.

2.4.2.3 Adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

Dans la littérature récente, une importance particulière est accordée à la nature de l'acidité des catalyseurs employés dans la réaction de déshydratation du xylose en furfural. C'est pourquoi la teneur en sites acides de Brønsted et de Lewis a été dosée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF). En effet, l'interaction de la pyridine - molécule sonde - avec la surface d'un catalyseur est fonction de la nature de ses sites catalytiques. Ainsi, l'interaction avec les sites de Brønsted donne l'ion pyridinium et celle avec les sites de Lewis, des espèces coordonnées.

Le Tableau 2.2 liste les modes de vibration de la pyridine et leur fréquence de vibration en fonction de la nature des espèces de surface.

TABLE 2.2 – Fréquences des modes de vibration de la pyridine adsorbée sur les sites de Brønsted (PyH^+ et sur les sites de Lewis ($\text{Py}:\text{L}$) [8, 9]

Mode de vibration(cm^{-1})	PyH^+	$\text{Py}:\text{L}$
$8a \nu_{\text{CC}}$	1655 f	1595 tf
$8b \nu_{\text{CC}}$	1627 f	1575 m
$19a \nu_{\text{CC}}$	1550 m	1455-1442 f
$19b \nu_{\text{CC}}$	1490 tf	1490 f

Force d'interaction : *tf* très forte, *f* forte et *m* moyenne

C'est le mode de vibration ν_{19b} qui permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm^{-1}) à la formation de l'ion pyridinium sur un site de Brønsted (1550 cm^{-1}). Les spectres infrarouge ont été réalisés au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier VECTOR 22 de Brucker. Une pastille auto-supportée d'environ 30 mg a été réalisée pour chaque catalyseur. Cette pastille est ensuite placée dans une cellule infrarouge en verre qui permet de la prétraiter (un vide de 10^{-5} torr est appliqué) avant l'adsorption de pyridine.

Le catalyseur est ensuite mis en contact avec la pression de vapeur saturante de pyridine à température ambiante pendant 5 min (mesure IR). Il est désorbé sous vide à température ambiante pendant 30 min (mesure IR). Enfin, le catalyseur subit une désorption sous vide à 150°C pendant 1 heure - conditions qui permettent de désorber les espèces physisorbées - suivie d'une mesure IR à température ambiante.

La concentration en sites acides de Brønsted et de Lewis est calculée à partir de la loi de Beer-Lambert selon la méthodologie de Emeis *et al.* selon la formule suivante [10] :

$$C(X) = \frac{\pi \times R^2 \times A}{m \times \epsilon} \quad (2.9)$$

Avec

- $C(X)$, la concentration ($\text{mmol.g}_{\text{catalyseur}}^{-1}$) des sites de Brønsted ($X = 1545\text{ cm}^{-1}$) ou des sites de Lewis ($X = 1450\text{ cm}^{-1}$),
- A , l'aire intégrée de la bande de vibration à 1545 cm^{-1} (Brønsted) ou à 1450 cm^{-1} (Lewis),
- R , le rayon de la pastille de catalyseur (cm),
- m , la masse de catalyseur (mg),
- ϵ , le coefficient d'extinction molaire de la vibration PyB à 15450 cm^{-1} ($1,13\text{ cm}.\mu\text{mol.g}^{-1}$) ou PyL à 1450 cm^{-1} ($1,28\text{ cm}.\mu\text{mol.g}^{-1}$).

Les coefficients d'extinction molaire des vibrations PyH et PyL respectivement à 1545 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} utilisés sont ceux déterminés dans l'étude de Guisnet *et al.* [10, 11].

Bibliographie

- [1] F. Figueras. Tungsten catalysts, WO2004004893, 2004.
- [2] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, and J.C. Vedrine. Acidic and catalytic properties of $CsxH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ heteropolyacid compounds. *Catal. Lett.*, 34 :223–35, 1995.
- [3] R. Xie, M. Tu, Y. Wu, and S. Adhikari. Improvement in HPLC separation of acetic acid and levulinic acid in the profiling of biomass hydrolysate. *Bioresour. Technol.*, 102(7) :4938–4942, 2011.
- [4] L.R. Ferreira, S. Lima, P. Neves, M.M. Antunes, S.M. Rocha, M. Pillinger, I. Portugal, and A.A. Valente. Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta : Identification of by-products and kinetic modelling. *Chem. Eng. J.*, 215-216(0) :772–783, 2013.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 60 :309, 1938.
- [6] B. Hamad. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et acide. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 2009.
- [7] V. Solinas and I. Ferino. Microcalorimetric characterization of acid-basic catalysts. *Catal. Today*, 41(1-3) :179–189, 1998.
- [8] P.A. Jacobs. Characterization of heterogeneous catalysts, 1984.
- [9] P. Pichat. Contribution à l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des oxydes isolants à l'aide de la spectrométrie infrarouge. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 1966.
- [10] C.A. Emeis. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *J. Catal.*, 141 :347–54, 1993.
- [11] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, Maria F. Alvarez, and J. Datka. Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(8) :1661–1665, 1997.

Chapitre 3

Étude en réacteur fermé

Résumé

Dans ce troisième chapitre est présentée l'étude en réacteur fermé réalisée sur une large gamme de catalyseurs hétérogènes acides. Tout d'abord sont décrites les caractérisations de ces solides réalisées au sein du laboratoire ainsi que les études préliminaires qui ont permis de mettre en place une méthodologie de travail. Deux milieux réactionnels sont étudiés en détail, le milieu purement aqueux et le milieu acide acétique concentré à 20 %pds. La température et la durée de réaction ont été les principaux paramètres expérimentaux évalués sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural. Enfin, les études complémentaires à des fins de compréhension sont décrites, ainsi que les principales conclusions obtenues.

3.1 Introduction et études préliminaires

3.1.1 Contexte

Comme vu précédemment, la majorité des études concernant la déshydratation du xylose se fait en réacteur fermé, avec ajout d'un solvant d'extraction organique pour augmenter le rendement du furfural, ceci dans l'objectif d'éviter sa dégradation due à des réactions d'oligomérisation et de condensation en phase aqueuse. Cependant, l'ajout de solvants organiques au milieu réactionnel rend la transformation plus complexe par : la toxicité des solvants d'extraction du furfural (comme le toluène), la partition du furfural entre phase aqueuse et phase organique, l'ajout de sels pour rendre l'extraction plus efficace, le recyclage du solvant et la séparation du produit final. Dans le but de limiter l'impact environnemental, quelques études ont été menées en milieu purement aqueux sans ajout de solvant organique, mais elles restent peu nombreuses et les rendements en furfural obtenus sont modestes par rapport à ceux atteints en milieu biphasique [1–4].

La production du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF) à partir du glucose ou du fructose dans un milieu purement aqueux en présence d'un catalyseur hétérogène acide est peu efficace, principalement à cause de la formation d'oligomères et ce, quel que soit le catalyseur solide utilisé [5]. Une étude réalisée dans le laboratoire par de Souza *et al.* a montré qu'associer le milieu aqueux à un acide carboxylique de type acide formique, acétique ou lactique en tant que co-solvant permet d'augmenter considérablement le rendement en 5-HMF jusqu'à 64 % après 2 heures de réaction (contre 28 % sans acide carboxylique et en présence du catalyseur hétérogène le plus efficace dans des conditions identiques). Une concentration comprise entre 10 et 50 %pds permet d'apporter au milieu l'acidité nécessaire pour convertir le fructose en 5-HMF en limitant sa dégradation dans des réactions successives [6].

Au cours de cette thèse, l'étude de la déshydratation du xylose en furfural a tout d'abord été réalisée en réacteur fermé. Le milieu purement aqueux a premièrement été retenu pour ce travail afin de promouvoir la réaction de déshydratation, de manière la plus "verte" possible. De plus, privilégier un catalyseur hétérogène plutôt qu'homogène simplifiera encore le système. Les premiers tests réalisés en réacteur fermé ont montré des résultats assez limités en présence d'eau seule comme solvant et donc, par analogie à ce système eau-acide carboxylique, employé pour déshydrater efficacement le fructose en 5-HMF, des solutions aqueuses d'acide acétique concentré ont été utilisées en tant que solvants réactifs pour convertir le xylose en furfural. Ce système de solvant, considéré comme propre, respectueux de l'environnement et extrapolable à

l'échelle industrielle, permet d'éviter le recours aux solvants d'extraction organiques. Le bénéfice que pourrait apporter l'association de ces milieux acides carboxyliques homogènes à une catalyse hétérogène est ainsi recherché dans le but d'améliorer la sélectivité de la réaction de déshydratation.

3.1.2 Caractérisation des catalyseurs hétérogènes solides sélectionnés

Dans la littérature, l'utilisation de nombreux catalyseurs solides acides a été rapportée et leur efficacité s'est révélée dépendante des conditions réactionnelles très variées utilisées. De ce fait, les phénomènes et les paramètres qui entrent en jeu dans la réaction ne sont pas clairement définis. Le type d'acidité du matériau employé, la force de ses sites acides, ses propriétés texturales et sa stabilité en conditions hydrothermales sont autant de paramètres à considérer pour avancer dans la compréhension de la déshydratation contrôlée du xylose en furfural en milieu aqueux.

Dans le cadre de ce travail en réacteur fermé, plusieurs familles de catalyseurs acides ont été sélectionnées, présentant des propriétés physico-chimiques et acides différentes et ce, dans le but d'apporter une compréhension plus poussée de la réaction de déshydratation du xylose en furfural.

Le choix s'est porté sur :

- un hétéropolyacide à base de césium $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$,
- une zircone tungstée (notée ZrW, 11,8 %pds de tungstène),
- deux zéolites HY (rapports Si/Al = 15 et 40),
- deux zéolithes ZSM-5 (rapports Si/Al = 40 et 500),
- une argile Montmorillonite K10,
- l'hydroxyde de niobium (noté NbOH).

3.1.2.1 Propriétés physico-chimiques des catalyseurs

Plusieurs analyses ont été réalisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des catalyseurs sélectionnés. Les résultats des isothermes d'adsorption/désorption d'azote et des analyses élémentaires sont répertoriés dans le Tableau 3.1. La texture des matériaux est assez hétérogène, l'hétéropolyacide à base de césium est le solide ayant la plus petite surface BET avec $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La zéolite HY (Si/Al = 15) possède quant à elle la plus grande surface BET, suivie de près par la zéolithe HY (Si/Al = 40), ces deux solides présentant une surface respectivement de 743 et $711 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Les deux autres zéolithes ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40

et 500 ont des surfaces BET proches, de 407 et 414 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. Plus précisément, l'analyse de la microporosité de ces solides via la méthode "t-plot" qui permet aussi la mesure de la surface externe montre que les zéolithes possèdent une surface externe largement inférieure à la surface BET. Les deux zéolithes HY ont une surface externe de l'ordre de 100 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et les ZSM-5 de l'ordre de 50 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Les trois autres solides étudiés qui sont l'hydroxyde de niobium, la zircone tungstée et l'argile K10 présentent une surface spécifique intermédiaire de 144, 160 et 233 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivement. Ces derniers solides possèdent également des micropores, comme l'attestent les valeurs de surface externe, mais en proportion différente, la contribution de la surface microporeuse étant la plus importante dans le cas de NbOH.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote permettent également d'obtenir le diamètre moyen des mésopores de tous ces matériaux qui est compris entre 2,2 et 5,9 nm ; les valeurs extrêmes ayant été mesurées pour la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 500) (2,2 nm) et l'argile K10 (5,9 nm).

L'utilisation de la diffraction des rayons X sur les zéolithes a eu pour but de s'assurer de la structure cristallographique attendue pour chaque solide. De même, les rapports Si/Al obtenus par analyse chimique sont en bon accord avec ceux attendus (Tableau 3.1).

3.1.2.2 Propriétés acides des catalyseurs

Le Tableau 3.1 regroupe également les caractéristiques acides des solides étudiés. Le nombre total de sites acides de l'ensemble des catalyseurs est quantifié par adsorption d'ammoniac à 80°C suivie par ATG. Cette valeur a été confirmée à $\pm 5\%$ par adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie. Le classement des matériaux sur la base du nombre total de sites acides par gramme de catalyseur est le suivant ZSM-5 (Si/Al = 40) > HY (Si/Al = 15) > ZrW \simeq NbOH > Cs₂HPW₁₂O₄₀ > HY (Si/Al = 40) \simeq K10 > ZSM-5 (Si/Al = 500).

La densité des sites acides de chaque catalyseur exprimée en μmoles de sites acides par m^2 donne le classement suivant : Cs₂HPW₁₂O₄₀ > NbOH > ZrW > ZSM-5 (Si/Al = 40) > K10 \simeq HY (Si/Al = 15) > HY (Si/Al = 40) > ZSM-5 (Si/Al = 500) ; la gamme de densité variant de 4,2 à 0,1 $\mu\text{mol}.\text{m}^{-2}$.

En plus du nombre total de sites acides, l'adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie permet de déterminer la force de ces sites. Les courbes des chaleurs différentielles d'adsorption de NH₃ en fonction du recouvrement en ammoniac caractérisent la distribution en force des sites

TABLE 3.1 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs étudiés

Catalyseurs	Rapport massique Si/Al	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface externe ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D moyen mésopores (nm)	Nombre de sites acides* ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Densité de sites acides ($\mu mol \cdot m^{-2}$)	Ratio Brøn- sted/ Lewis	Q_{diff}^{**} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	-	60	31	4,5	253	4,2	100 % Brønsted	210
ZrW (11,8%pds de W)	-	160	136	5,6	405	2,5	0,45	142
HY (Si/Al = 15)	16,3	743	103	2,8	452	0,6	0,54	145
HY (Si/Al = 40)	40,7	711	108	2,9	139	0,2	0,11	105
ZSM-5 (Si/Al = 40)	40,5	407	58	2,5	625	1,5	2,88	149
ZSM-5 (Si/Al = 500)	534,0	414	26	2,2	58	0,1	0,12	140
K10	-	233	231	5,9	138	0,6	0,10	130
NbOH	-	144	34	4,6	403	2,8	0,17	140

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à 80 $kJ \cdot mol^{-1}$

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

acides (Figure 3.1).

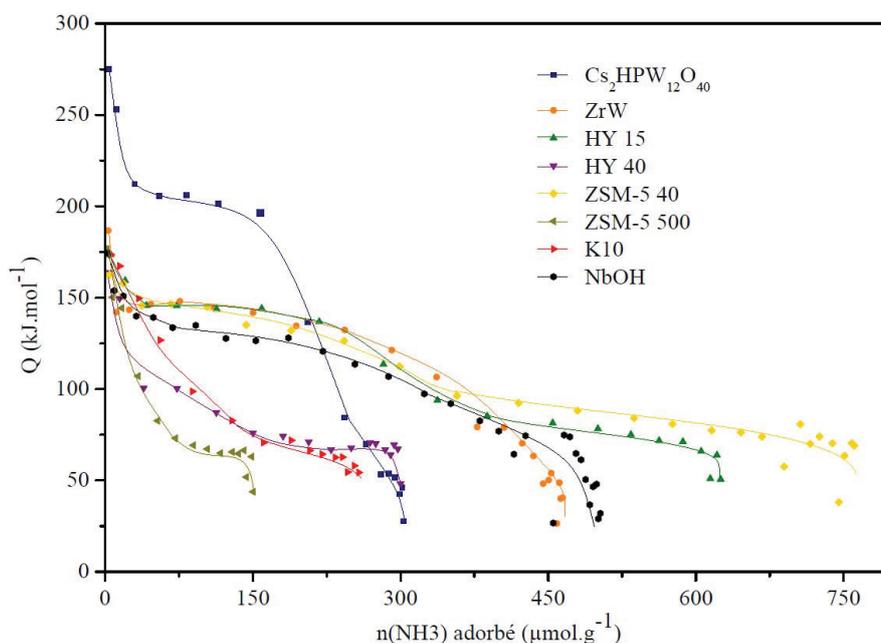


FIGURE 3.1 – Chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C . *Prétraitement* : 2 h à 400°C , rampe de $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour tous les solides sauf NbOH : 5 h à 150°C , rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5} torr

Pour une chaleur différentielle d'adsorption dont la valeur est supérieure à $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les sites présents à la surface du solide sont considérés comme très forts. En dessous de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les sites sont qualifiés de faibles, $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ étant considérée comme la valeur limite entre la chimisorption et la physisorption dans le cas de l'ammoniac. Les sites compris entre 100 et $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont donc des sites acides moyens à forts [7].

Seul le sel de césium possède des sites acides très forts caractérisés par un plateau vers $210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les chaleurs d'adsorption les plus élevées sont ensuite relevées pour NbOH, ZrW et les deux zéolithes HY ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) et ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$). Ces solides montrent un pseudo plateau entre 125 et $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; les sites acides correspondants sont donc considérés comme moyens à forts. Les deux zéolithes désaluminées montrent relativement peu de sites acides et la ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 500$) est caractérisée par une forte hétérogénéité en force tout comme l'argile K10.

Afin de pouvoir comparer la force de l'acidité des sites des matériaux de manière plus générale, la valeur moyenne de la chaleur différentielle d'adsorption de NH_3 à mi-recouvrement a été mesurée. Elle est donnée dans le Tableau 3.1. Dans le cas où les courbes calorimétriques montrent un plateau, c'est la valeur du plateau qui est relevée et considérée comme caractéristique du solide acide.

En s'appuyant sur cette valeur, les catalyseurs peuvent être classés dans l'ordre suivant selon

une chaleur différentielle décroissante : $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{ZSM-5 (Si/Al = 40)} \simeq \text{HY (Si/Al = 15)} \simeq \text{ZrW} \simeq \text{NbOH} \simeq \text{ZSM-5 (Si/Al = 500)} > \text{K10} > \text{HY (Si/Al = 40)}$. La chaleur différentielle à mi-recouvrement est la plus grande pour le sel de césium ($210 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) traduisant la présence de sites acides très forts. Ensuite deux groupes de solides se distinguent. Le premier est constitué des zéolithes ZSM-5 (Si/Al = 40) et HY (Si/Al = 15), de la zircone tungstée, de l'hydroxyde de niobium et de la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 500); tous présentant une chaleur différentielle comprise entre 140 et $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et donc des sites acides en majorité forts. Par contre ces solides diffèrent de part leur nombre total de sites acides et leur distribution en force, en particulier la ZSM-5 (Si/Al = 500). Le deuxième groupe de catalyseurs est caractérisé par des sites acides plus faibles, avec une chaleur différentielle de 130 à $105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'argile K10 et la zéolithe HY (Si/Al = 40) respectivement.

Afin de caractériser le type d'acidité des matériaux, une mesure d'adsorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge est réalisée. Cela permet de quantifier le rapport des sites de Brønsted/sites de Lewis de l'ensemble des solides étudiés.

Le sel de césium est le seul solide étudié ici à présenter uniquement une acidité de Brønsted. En effet, l'acide phosphotungstique d'où est issu ce sel se présente sous la forme d'un cluster ayant une structure de Keggin où les atomes de tungstène se trouvent dans une symétrie octaédrique, sans aucune lacune électronique, conférant à l'hétéropolyacide une acidité de Lewis nulle [8]. Par contre, la taille importante du cluster $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, associée à une délocalisation importante de la charge négative, explique la très forte acidité des protons qui compensent cette charge négative très délocalisée.

Quatre matériaux possèdent une acidité majoritairement de Lewis : l'hydroxyde de niobium, l'argile K10, ainsi que les zéolithes HY (Si/Al = 40) et ZSM-5 (Si/Al = 500) présentant un rapport sites de Brønsted/sites de Lewis respectivement de $0,17$; $0,10$; $0,11$ et $0,12$. Les trois autres matériaux étudiés présentent quant à eux une acidité mixte avec un rapport sites de Brønsted/sites de Lewis de $0,45$; $0,54$ et $2,88$ pour la zircone tungstée et les zéolithes HY (Si/Al = 15) et ZSM-5 (Si/Al = 40) respectivement.

Sur la Figure 3.2 sont présentés les spectres IR-TF d'adsorption de pyridine après désorption pendant 1 heure à 150°C sous vide secondaire, sur la zircone tungstée et de l'argile K10. Sur ces spectres une bande intense à 1450 cm^{-1} est observée et représente l'espèce PyL, soit la pyridine coordonnée sur un site acide de Lewis. Une bande plus faible à 1550 cm^{-1} représentative de

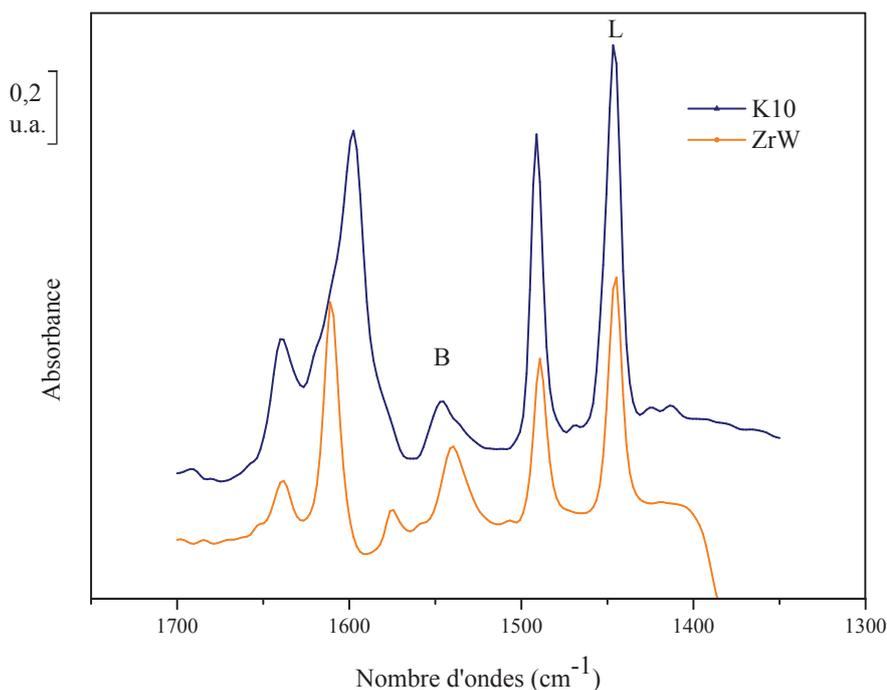


FIGURE 3.2 – Adsorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge, ZrW et K10. Prétraitement : 2 h à 400°C, 3°C.min⁻¹, flux d'air (8 L.h⁻¹); adsorption de pyridine à Tamb, désorption pendant 30 min puis désorption à 150°C pendant 30 min, 2°C.min⁻¹.

l'espèce pyridinium PyH⁺, témoignant de la présence de sites acides de Brønsted est également observée. La quantification du nombre de sites acides de Lewis et de Brønsted est faite selon la méthodologie décrite par Guisnet *et al* [9].

Les solides étudiés représentent plusieurs familles de catalyseurs répertoriés dans la littérature présentant des propriétés physico-chimiques et acides variées. En évaluant leur efficacité catalytique dans la déshydratation du xylose en furfural, des corrélations pourront peut-être être établies entre les résultats catalytiques et ces différentes propriétés. Il faut tout de même avoir à l'esprit que ces caractérisations ont été menées en phase gazeuse alors que l'ensemble des tests catalytiques se déroulera en phase liquide, ce qui amènera une difficulté supplémentaire à la compréhension des résultats.

3.1.3 Études préliminaires avec l'hydroxyde de niobium

Les premiers tests de déshydratation du xylose en furfural en réacteur fermé ont permis de montrer la difficulté d'effectuer des prélèvements du liquide réactionnel pour un suivi cinétique du fait de la volatilité du furfural. Cette idée de suivi cinétique par prélèvements a donc été écartée et remplacée par des réactions de durées variables, sans prélèvement de liquide au cours

du temps. Afin de déterminer les durées de réaction retenues, une étude avec l'hydroxyde de niobium a été réalisée, ce solide étant l'un des catalyseurs les plus efficaces pour déshydrater le fructose en 5-HMF en milieu purement aqueux, ou en solution concentrée d'acide acétique [6]. Sur la Figure 3.3, chaque couple de points (conversion, rendement) correspond à un test catalytique réalisé pour une durée de réaction donnée.

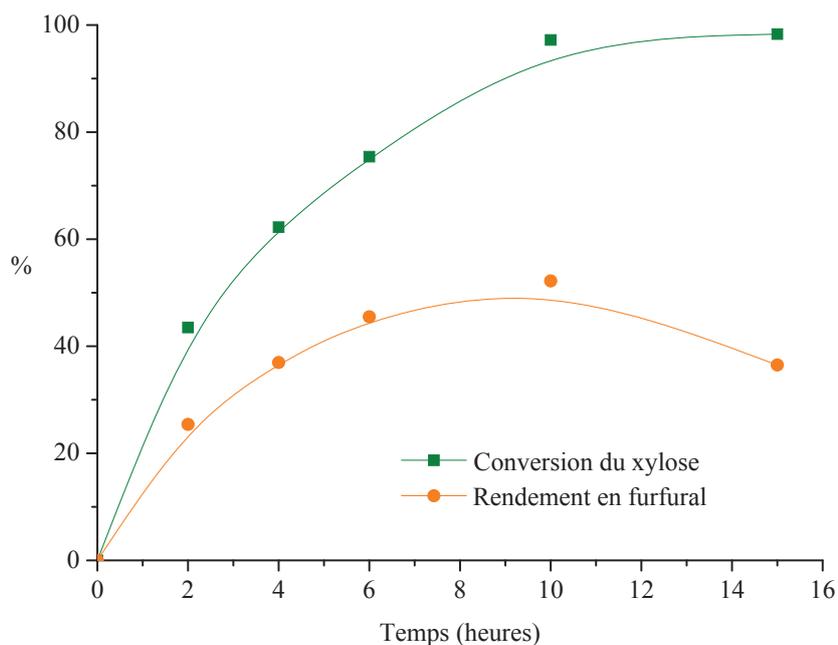


FIGURE 3.3 – Conversion du xylose et rendement en furfural, NbOH. *Conditions* : 150°C, 60 mL solvant, 20 %pds acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur.

Suite à ces tests préliminaires avec NbOH en milieu acide acétique - un des systèmes catalytiques les plus performants pour déshydrater le fructose en 5-HMF, en absence de solvant d'extraction -, il a été noté que la conversion du xylose augmentait de manière presque linéaire avec la durée de la réaction jusqu'à 6 heures, la conversion se stabilisant à partir de 10 heures de réaction. Le rendement en furfural suit la même tendance jusqu'à atteindre son maximum - de l'ordre de 52 % - après 10 heures de réaction. Les durées de réaction supérieures à 10 heures favorisent la formation de sous produits suite à la réactivité du furfural formant oligomères et acide lévulinique notamment.

L'hydroxyde de niobium est un catalyseur très actif possédant un caractère acide majoritairement de Lewis, un nombre total de sites acides de 403 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ et une force de sites de 140 kJ.mol^{-1} . Ainsi, si pour ce solide l'évolution de la conversion et du rendement est considérée comme quasi linéaire jusqu'à 6 heures de réaction, il est raisonnable de supposer qu'il en sera

de même pour les autres catalyseurs étudiés. Deux durées de réaction - 6 et 15 heures - ont donc été retenues pour la suite de l'étude. Les valeurs des vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural calculées après 6 heures de réaction pourront être considérées comme des valeurs initiales de réaction.

3.2 Tests catalytiques en réacteur fermé

Comme point de départ pour cette étude en réacteur fermé, le milieu aqueux est donc retenu. L'idée - issue de l'étude de la réaction de déshydratation du fructose en 5-HMF [10] - d'associer au milieu purement aqueux de l'acide acétique concentré dans le but de bénéficier d'une coopération éventuelle entre le milieu solvant réactif et le catalyseur hétérogène est gardée. La concentration de 20 %pds en acide est choisie sur la base des travaux antérieurs sur le fructose.

Dans un premier temps, des conditions douces (température modérée et temps court de réaction) seront appliquées, puis l'influence de la sévérité des conditions par l'augmentation de la température et de la durée de réaction sera étudiée.

3.2.1 Étude en conditions douces : 150°C, 6 heures

3.2.1.1 Influence du solvant : eau ou acide acétique aqueux concentré

Les tests catalytiques sont tout d'abord réalisés à 150°C pendant 6 heures, un milieu purement aqueux puis un milieu acide acétique aqueux concentré (20 %pds) sont étudiés. Les résultats sont regroupés respectivement sur les Figures 3.4 et 3.5.

Il est souligné qu'en absence de catalyseur hétérogène, seuls 10 % du xylose sont convertis dans l'eau pure pour un rendement en furfural de 6 % (Figure 3.4). L'utilisation de l'acide acétique comme co-solvant lors de la réaction permet d'augmenter légèrement ces résultats, la conversion du xylose augmentant alors jusqu'à 17 % et le rendement en furfural atteignant 11 % (Figure 3.5). Même si, à 150°C, l'acide acétique promeut légèrement la déshydratation des sucres par rapport au milieu aqueux (observations similaires pour le fructose [6]), les conditions utilisées pour cette série de tests catalytiques permettent néanmoins d'observer et d'évaluer l'impact de l'ajout d'un catalyseur hétérogène dans le milieu au regard des résultats des tests à blanc, la conversion du xylose étant limitée dans les deux milieux homogènes.

Comme le montre la Figure 3.4, dans un **milieu purement aqueux**, certains solides acides

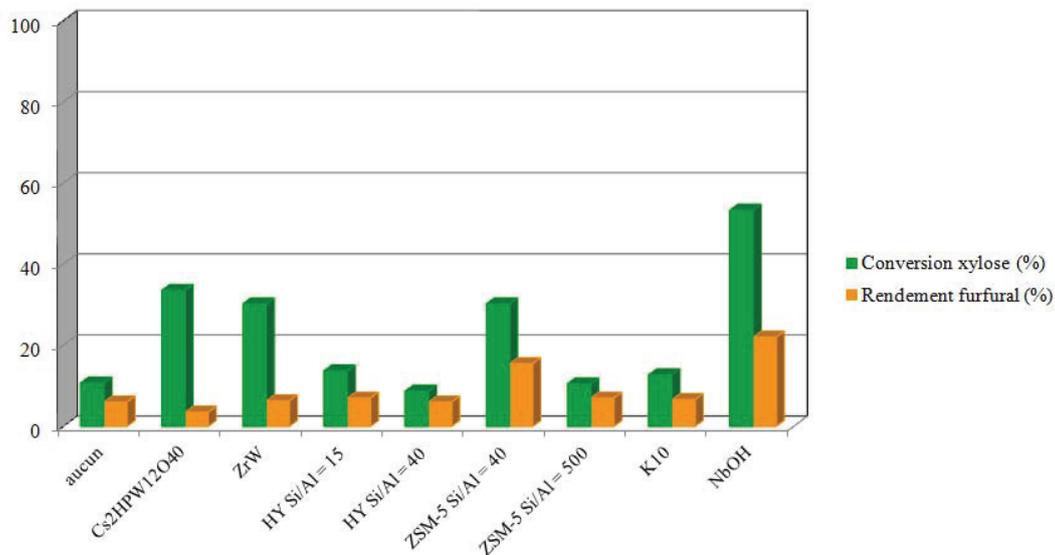


FIGURE 3.4 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

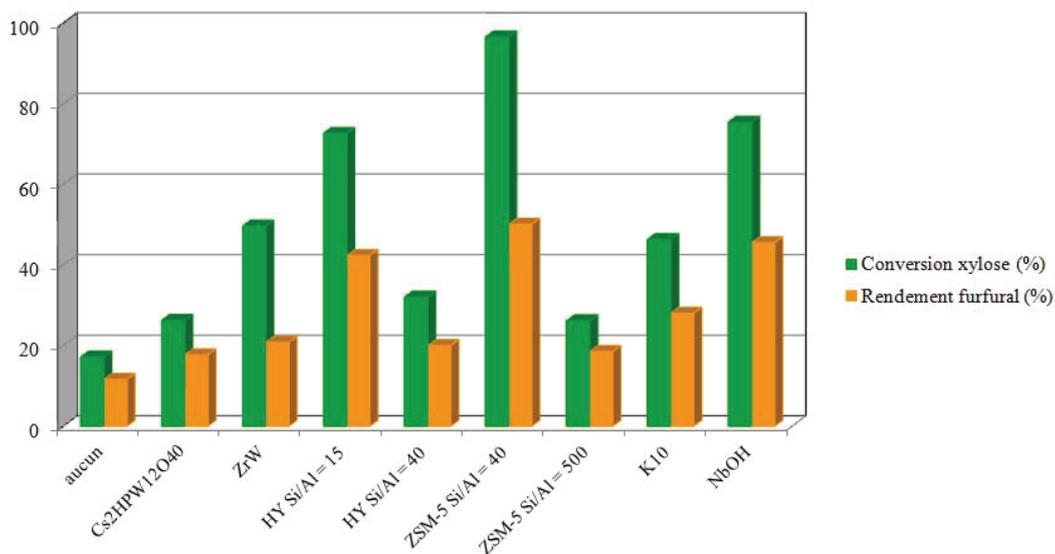


FIGURE 3.5 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

comme Cs₂HPW₁₂O₄₀, ZrW, ZSM-5 Si/Al = 40 et NbOH sont des catalyseurs actifs menant respectivement à 30, 33, 30 et 53 % de conversion du xylose. L'hydroxyde de niobium non calciné au préalable est de loin le solide produisant le plus de furfural, le rendement atteignant 22 %. La zéolithe ZMS-5 avec un rapport Si/Al = 40 est moins efficace que l'hydroxyde de niobium en ce qui concerne la déshydratation des sucres mais produit de manière plus sélective le furfural - 51 % contre 41 % pour NbOH.

Par contre, la zircone tungstée et l'hétéropolyacide sont deux solides très efficaces pour convertir le xylose mais peu sélectifs en furfural, formant préférentiellement des humines et de l'acide lévulinique, comme il sera précisé ultérieurement.

Les autres solides sélectionnés s'avèrent être peu efficaces en comparaison avec les tests réalisés sans catalyseur hétérogène.

Ces mêmes solides ont été évalués en **milieu acide acétique concentré** (20 %pds dans l'eau) dans les mêmes conditions (6 heures de réaction à 150°C) (Figure 3.5). Sans ajout de catalyseur hétérogène, il faut noter que la conversion du xylose et le rendement du furfural restent limités. Les conditions utilisées sont donc convenables pour mettre en évidence l'éventuel effet bénéfique apporté par l'association d'un acide homogène de Brønsted (acide acétique) au catalyseur hétérogène.

Tout d'abord, il faut remarquer que les catalyseurs les plus actifs en milieu purement aqueux le sont toujours en milieu acide acétique concentré, voire plus. En effet ZrW et Cs₂HPW₁₂O₄₀ sont plus efficaces pour convertir le xylose sélectivement en association avec un acide carboxylique homogène. La sélectivité en furfural passe de 14 à 41 % pour ZrW et de 23 à 65 % pour l'hétéropolyacide, pour des conversion proches voire supérieures. L'hydroxyde de niobium devient également plus sélectif en furfural à plus forte conversion et en présence d'acide acétique et fait partie - dans la gamme retenue pour l'étude - des catalyseurs les plus efficaces pour déshydrater le xylose en furfural, donnant un rendement de 46 % (60 % de sélectivité). Les mêmes remarques peuvent être faites pour l'argile K10 et les zéolithes, et en particulier la HY (Si/Al = 15) et la ZMS-5 (Si/Al = 40), les deux plus acides de chaque lot, en accord avec leur teneur élevée en aluminium. Toutefois, la zéolithe ZSM-5 avec le plus petit rapport atomique Si/Al, et donc la plus acide en termes de nombres de sites et de force, conduit à une conversion quasi totale du xylose (96 %) pour un rendement en furfural de 50%. Cette zéolithe est donc le catalyseur le plus efficace dans les conditions choisies - 6 heures de réaction à 150°C - pour convertir le xylose mais n'appartient pas aux solides les plus sélectifs qui sont l'hydroxyde de niobium et la zéolithe HY (Si/Al = 15) menant à des rendements en furfural supérieurs à 40 %, avec une sélectivité en furfural de 60 et 62 % respectivement.

Afin de tenter de comprendre l'activité catalytique de ces matériaux, il faut considérer les propriétés acides présentées précédemment dans le Tableau 3.1. **En milieu purement aqueux**, il semblerait que l'activité catalytique des solides acides étudiés soit corrélée avec la densité de sites acides et la force de ces sites. En effet, les quatre solides menant aux conversion du xylose

les plus élevées - $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, ZrW, ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) et NbOH - présentent les densités de sites acides les plus élevées de la série - 4,2 ; 2,5 ; 1,5 et 2,8 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ respectivement.

La nature de l'acidité - Lewis ou Brønsted - des sites initialement présents à la surface des catalyseurs ne permet pas d'établir une corrélation claire avec les résultats des tests catalytiques. En effet, parmi les matériaux les plus actifs, ZrW présente une acidité mixte avec un rapport sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis proche de 0,5 ; l'hétéropolyacide possède uniquement une acidité de Brønsted forte et NbOH est à grande majorité de Lewis. Il faut par contre souligner la force élevée des sites acides de ces quatre matériaux les plus actifs, qui ne sont d'ailleurs pas les plus sélectifs en furfural.

Weingarten *et al.* ont rapporté la nécessité d'un haut rapport sites acides de Brønsted/Lewis pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural [11]. Cette hypothèse serait validée pour la zéolithe ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) mais pas pour les autres matériaux, en particulier l'hydroxyde de niobium, le plus sélectif en furfural à conversion élevée. L'hétéropolyacide est en particulier très peu sélectif en furfural alors qu'il s'agit exclusivement d'un acide de Brønsted.

Les tendances observées en milieu aqueux ne semblent plus être respectées suite à l'ajout d'acide acétique dans le milieu réactionnel.

En effet, dans l'eau la force des sites acides des catalyseurs hétérogènes ainsi que leur densité semblaient prévaloir. Au contraire, en présence d'un acide carboxylique homogène, même si les solides menant à la plus grande conversion du xylose sont ceux présentant des chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac élevées, le sel de césium en particulier avec des sites acides les plus forts ne mène qu'à une conversion modérée du xylose de 23 %.

Par contre, les résultats catalytiques pourraient être rapprochés avec le nombre total de sites acides. En effet, la ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$), NbOH et la HY ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) possèdent tous les trois le plus grand nombre de sites acides, respectivement 625, 403 et 452 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour des conversions du xylose correspondantes de 96, 77 et 76 %.

Le type d'acidité pourrait également avoir une influence sur les résultats. En l'effet, la nécessité des deux types d'acidité dans le milieu réactionnel est mise en évidence par le fait que le sel de césium, matériau purement acide de Brønsted n'est pas plus efficace quand l'acide carboxylique homogène est ajouté dans le milieu. De plus, les matériaux majoritairement de type acide de Lewis (HY ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) et NbOH) semblent voir leur activité catalytique exaltée grâce à la présence d'un acide de Brønsted homogène. Cette constatation conforte plusieurs études, en particulier celles de Choudhary *et al.* [12] et Agirrezabal-Tellaria *et al.* [13] qui ont mis en

évidence la nécessité de la présence d'acides de Lewis et d'acides de Brønsted dans le milieu pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural.

3.2.1.2 Influence de la concentration en acide acétique

Pour pouvoir étudier l'éventuelle influence de la concentration en acide acétique sur la réaction, deux séries de tests catalytiques ont été menées ; l'une en l'absence de catalyseur hétérogène (Figure 3.6) et la deuxième en présence de la zéolithe ZMS-5 (Si/Al = 40) (Figure 3.7) avec des concentrations en acide acétique différentes.

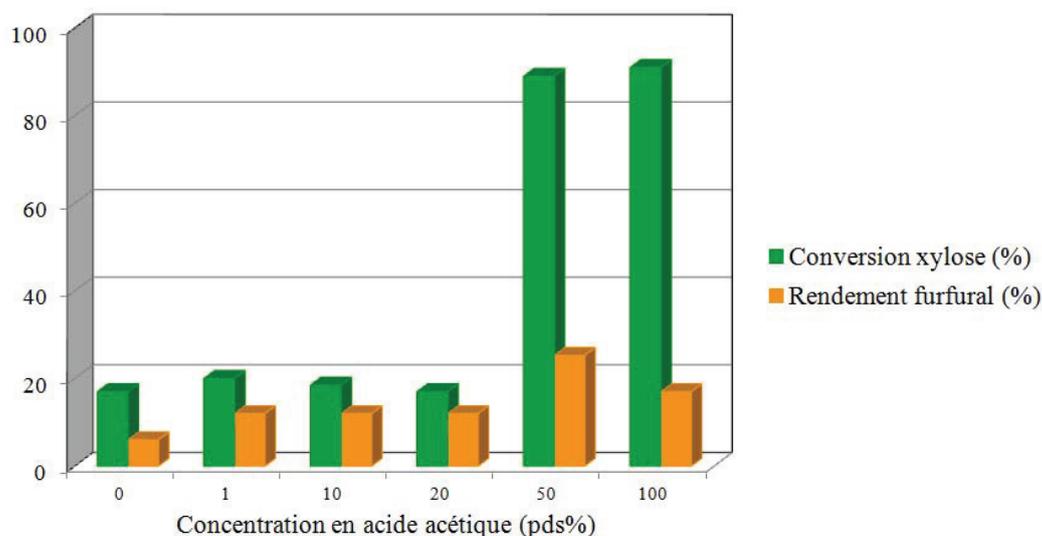


FIGURE 3.6 – Déshydratation du xylose en furfural - Influence de la concentration en acide acétique. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, sans catalyseur

Cette étude permet de montrer qu'une solution aqueuse d'acide acétique utilisée sans catalyseur hétérogène est relativement peu efficace pour déshydrater le xylose en furfural quelle que soit sa concentration (Figure 3.6). Si une concentration de 1 ou 20 %pds ne convertit pas plus le xylose que dans de l'eau pure, l'acide acétique plus concentré (supérieur à 50 %pds) convertit jusqu'à 90 % le xylose. Cependant en présence de ces solutions d'acide acétique très concentrées, le rendement en furfural est faible (de l'ordre de 17 %).

Concernant les tests réalisés en présence de la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 40) à concentration variable d'acide acétique, il semble que 10 et 20 %pds soient les concentrations optimales pour obtenir le furfural. En effet, à faible concentration (1 %pds), l'acide homogène semble avoir peu d'effet et le xylose est convertit de manière limitée - 32 % de conversion pour 22 % de rendement en furfural - et en utilisant de l'acide acétique très concentré (50 %pds) ou anhydre, la conversion est certes presque totale mais le rendement en furfural est de 22 % dans l'acide acétique 50 %pds et

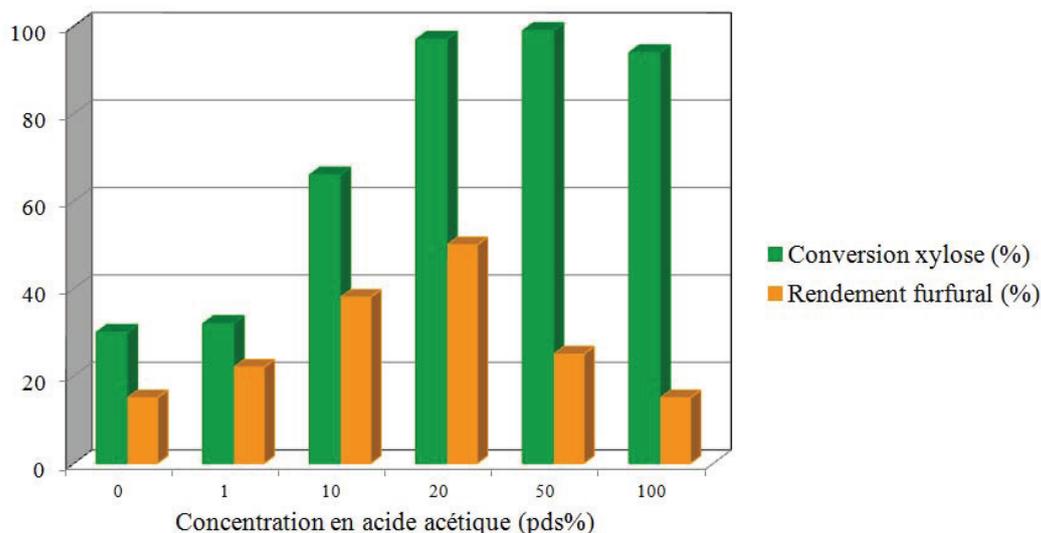


FIGURE 3.7 – Déshydratation du xylose en furfural - Influence de la concentration en acide acétique. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg ZSM-5 (Si/Al = 40)

tombe à 15 % dans le milieu anhydre, de nombreux produits secondaires étant formés. Dans le cas des concentrations élevées en acide acétique (50 et 100 %pds), le catalyseur hétérogène n'a aucun effet sur la réaction, les mêmes résultats étant obtenus en milieu purement homogène. Quand l'acide acétique très concentré est utilisé, l'effet de la catalyse homogène semble prendre le dessus sur l'action du catalyseur hétérogène. La même tendance avait été observée avec le sel de césium, acide de Brønsted fort, utilisé dans l'eau. Ce solide permettait d'obtenir 35 % de conversion pour une sélectivité en furfural de seulement 14 %. Un acide fort de Brønsted permettrait ainsi de convertir quasi-totalement le xylose mais pas de manière sélective. Cette observation est à nuancer puisqu'elle va à l'encontre de ce qui est reporté dans la littérature [13, 14], à savoir qu'un acide de Brønsted seul ne serait pas très efficace pour déshydrater le xylose à la différence d'un acide de Lewis.

3.2.1.3 Effet de synergie entre le solide acide et le milieu acide acétique

Il a été montré par de Souza *et al.* qu'en présence d'une solution aqueuse d'acide acétique concentrée (20 %pds), le glucose n'est pas déshydraté après 2 heures de réaction à 150°C, contrairement au fructose. Par contre, quand un acide fort de Lewis tel qu'une alumine tungstée est ajouté au milieu, un effet de synergie est observé entre les deux catalyseurs homogène et hétérogène menant à une conversion du glucose de 25 % [6].

Un effet similaire est observé sur la Figure 3.5 avec certains solides lors de la déshydratation du xylose en furfural. Quand le milieu acide acétique - entrant en jeu dans la réaction en tant que

catalyseur homogène de Brønsted - est associé avec un catalyseur acide hétérogène, la conversion du xylose augmente ainsi que le rendement en furfural. Cet effet de synergie entre les deux acides homogène et hétérogène a lieu pour la majorité des solides étudiés, excepté pour $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ et pour la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 500).

Pour NbOH, ZrW, les deux zéolithes HY, la ZSM-5 (Si/Al = 40) ainsi que l'argile K10, les valeurs de la conversion du xylose obtenues en milieu acide acétique dépassent la somme de la contribution du solide acide en milieu aqueux et de celle de l'acide acétique homogène seul. Il en est de même pour les rendements en furfural. Ceci est un indicateur d'un effet de synergie entre la phase active homogène constituée de la solution aqueuse d'acide acétique avec le catalyseur acide hétérogène.

Afin de quantifier cet effet de manière plus précise, les vitesses initiales de disparition du xylose et de formation du furfural ont été calculées dans les deux milieux - eau et acide acétique aqueux - pour tous les solides étudiés.

TABLE 3.2 – Vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ($10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}$) dans l'eau et dans l'acide acétique (20 %pds). *Conditions* : 6 h, 150°C , 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Catalyseurs	Vitesse de disparition du xylose ($10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}$)		Vitesse de formation du furfural ($10^{-4} \text{ mol.h}^{-1}$)	
	eau	acide acétique	eau	acide acétique
Aucun	0,7	1,1	0,4	0,8
$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	2,2	1,8	0,2	1,2
ZrW	2,0	3,3	0,4	1,4
HY (Si/Al = 15)	0,9	4,8	0,4	2,8
HY (Si/Al = 40)	0,6	2,1	0,4	1,3
ZSM-5 (Si/Al = 40)	2,0	6,4	1,0	3,3
ZSM-5 (Si/Al = 500)	0,7	1,7	0,5	1,2
K10	0,8	3,1	0,4	1,9
NbOH	3,6	5,0	1,5	3,0

Les résultats donnés dans le Tableau 3.2 permettent de voir que cet effet de synergie est très marqué pour l'hydroxyde de niobium, les deux zéolithes HY (Si/Al = 15) et ZSM-5 (Si/Al = 40), mais moins prononcé pour la zircone tungstée, l'argile K10 et la zéolithe HY (Si/Al = 40).

En revanche, il est inexistant pour le sel de césium et la zéolithe ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 500$). Pour les solides dont l'effet de synergie est le plus marqué, la valeur de la vitesse initiale de conversion du xylose en milieu acide acétique est supérieure à la somme des valeurs de la vitesse initiale de conversion du xylose pour le même solide mais dans l'eau et de celle dans l'acide acétique seul. Il en va de même avec les vitesses initiales de formation du furfural.

3.2.2 Étude en conditions plus dures

Une température plus élevée (180°C) ainsi qu'un temps de réaction plus long (15 heures) ont été appliqués aux tests catalytiques afin d'en évaluer l'impact.

3.2.2.1 Augmentation de la durée de la réaction : 15 heures

Une durée de réaction de 15 heures a donc été utilisée sur les différents catalyseurs acides sélectionnés et ce, dans les deux milieux - eau pure (Figure 3.8) et acide acétique (20 %pds) (Figure 3.9).

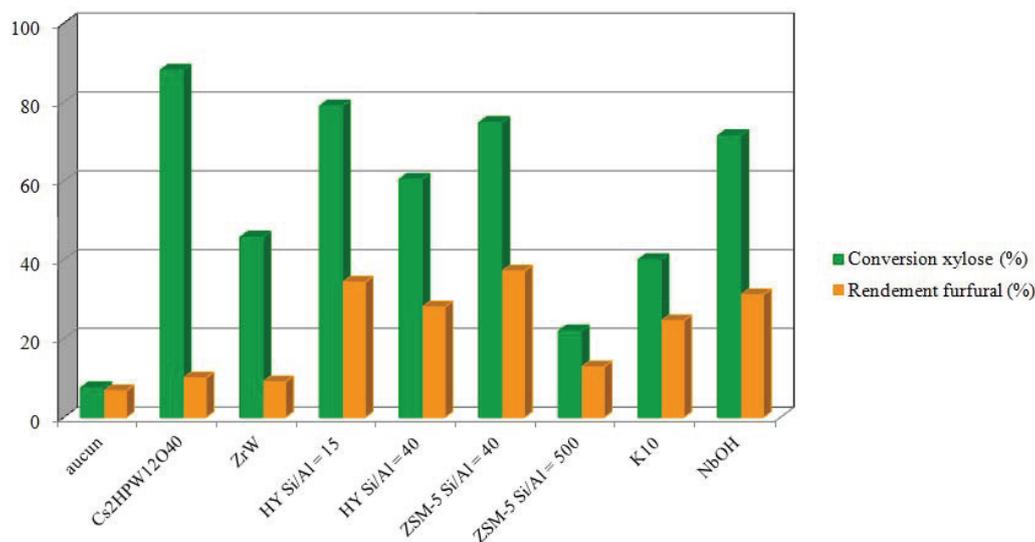


FIGURE 3.8 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 15 h, 150°C , 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Dans le **milieu purement aqueux**, et en l'absence de catalyseur solide, la conversion du xylose n'est pas favorisée avec un temps de réaction plus long. Cette observation est à l'opposée de celle faite en présence de tous les solides acides étudiés. Pour la zircone tungstée et en particulier pour le sel de césium, la conversion augmente largement (85 % de conversion pour $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$) mais le rendement en furfural reste limité à 9 %. Ceci peut être corrélé à la forte acidité des sites

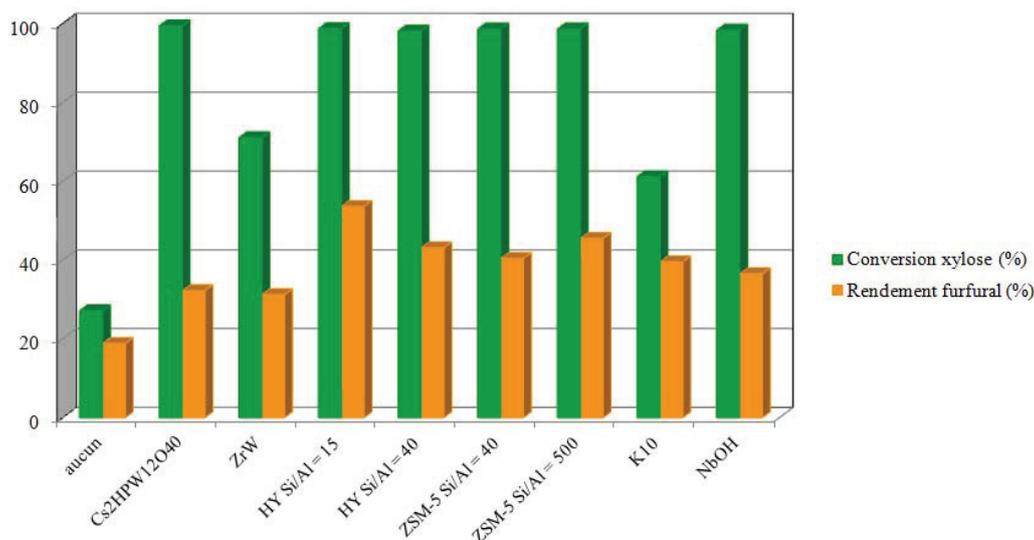


FIGURE 3.9 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

acides présents à la surface de l'hétéropolyacide - $Q_{diff} = 210 \text{ kJ.mol}^{-1}$ - pouvant être à l'origine de la transformation du furfural formé en faveur d'oligomères, et de produits secondaires pouvant être issus des transformations successives par catalyse acide.

Cette hypothèse est confortée par des valeurs de bilans carbonés satisfaisants supérieurs à 80 % mesurées à l'aide de l'analyse du Carbone Organique Total (COT) lorsque les réactions sont réalisées dans l'eau pure.

Quand NbOH est utilisé, le rendement en furfural augmente jusqu'à 31 %, sans diminution notable de la sélectivité, de même que pour la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 40), le rendement en furfural atteignant alors 37 %, le plus élevé de cette série. Les deux zéolithes HY présentent un comportement particulier avec une augmentation marquée de leur activité catalytique avec le temps de réaction passant de 6 à 15 heures. Après 15 heures de réaction, le rendement en furfural atteint 35 % pour HY (Si/Al = 15), pour une sélectivité de 46 %. Des résultats très proches sont observés avec la ZSM-5 (Si/Al=40). Ceci représente de meilleures performances que l'hydroxyde de niobium. La zéolithe HY (Si/Al = 40) suit la même tendance tout en ayant une efficacité plus limitée (27 % de rendement en furfural).

Dans **20 %pds d'acide acétique** (Figure 3.9), un temps de réaction prolongé en l'absence de catalyseur hétérogène favorise la conversion du xylose et le rendement en furfural jusqu'à 27 % et 19 % respectivement. En outre, l'addition de ZrW et Cs₂HPW₁₂O₄₀ permet d'augmenter la conversion du xylose en regard du milieu purement aqueux, ainsi que le rendement en furfural qui

atteint 30 %. Cette tendance n'est pas observée dans l'eau pure, la tendance générale concernant ces deux matériaux en milieu aqueux est plutôt d'observer une diminution de la sélectivité en furfural quand la conversion du xylose augmente.

Pour les autres matériaux, suite à l'ajout d'acide acétique et pour un temps long de réaction, une conversion quasi-totale du xylose est observée, mais est généralement accompagnée d'une diminution de la sélectivité du furfural. Cette remarque n'est pas valable pour l'argile K10 qui mènent à une conversion du xylose de 59 % et un rendement en furfural proche de 40 %.

De plus, l'effet de synergie qui était observé dans des conditions douces n'est plus observé ici. En effet, seule la ZSM-5 (Si/Al = 500) semble réagir positivement à l'ajout d'acide acétique dans ces conditions. Si pour tous les autres catalyseurs l'acide homogène n'apporte pas d'effet de synergie, la conversion du xylose et le rendement en furfural sont largement améliorés pour la ZSM-5 (Si/Al = 500).

3.2.2.2 Augmentation de la température : 180°C

Un autre moyen de durcir les conditions de réaction, outre l'allongement de la durée de réaction, est l'augmentation de la température. Une autre série de tests catalytiques a donc été menée à 180°C pendant 6 heures de réaction, dans les deux milieux étudiés précédemment, l'eau pure (Figure 3.10) et l'acide acétique aqueux (20 %pds) (Figure 3.11).

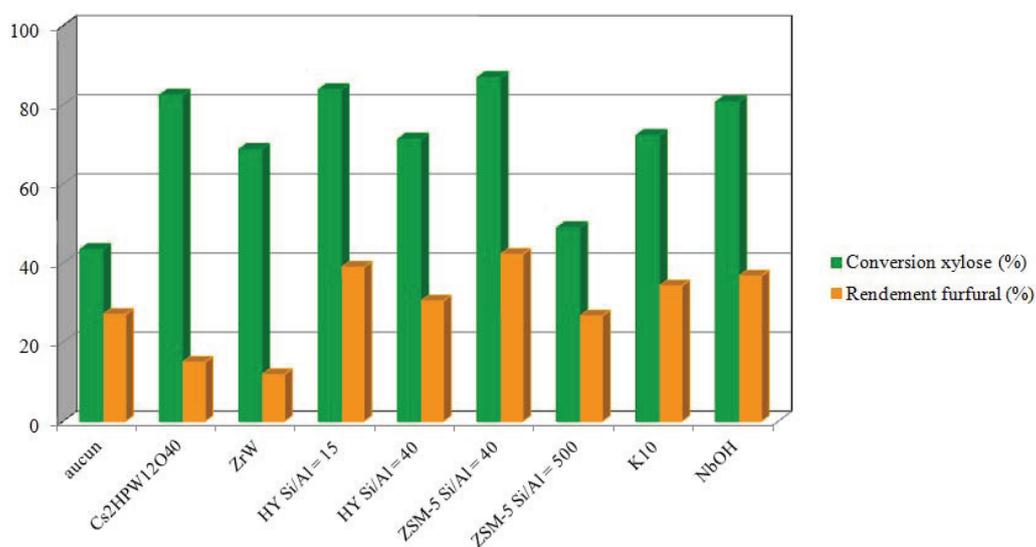


FIGURE 3.10 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 6 h, 180°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

A cette température, les tests réalisés sans ajout de catalyseur hétérogène montrent que les

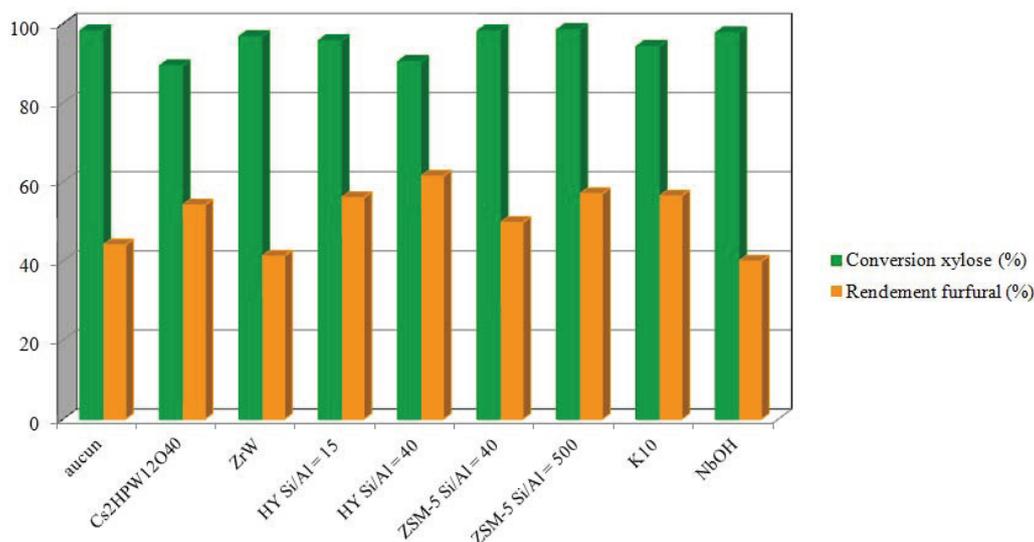


FIGURE 3.11 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 6 h, 180°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

deux milieux sont favorables à la déshydratation du xylose en furfural. Dans l'eau pure, une conversion supérieure à 40% est obtenue avec un rendement en furfural de 27 %. L'acide acétique concentré conduit à une conversion complète du xylose avec un rendement en furfural de 44 %. D'une manière générale, des conversions en xylose supérieures à 90 % sont observées dans l'acide acétique avec des rendements en furfural supérieurs ou égaux à 40 %. L'impact du solide acide est ainsi limité. Toutefois en présence de certains catalyseurs tels que Cs₂HPW₁₂O₄₀, K10, HY (Si/Al = 15) et les deux ZSM-5 des rendements en furfural proches de 55 % sont atteints. La zéolithe HY (Si/Al = 40) conduit dans ces conditions au meilleur rendement en furfural qui est de 60 %, alors que l'hydroxyde de niobium qui présentait une efficacité élevée dans des conditions plus douces voit son activité diminuer.

Dans l'eau, des conversions plus limitées sont observées et les différences entre les solides acides sont plus marquées. Les rendements en furfural sont également plus restreints, ne dépassant pas 40 %, mais les conversions du xylose restent proches ou inférieures à 80 % dans les systèmes les plus actifs. Seule la ZSM-5 (Si/Al = 40) conduit à 41 % de furfural pour une conversion du xylose de 87 %.

Cependant, à 180°C, l'effet positif de la solution aqueuse d'acide acétique pour limiter la dégradation du furfural est à souligner. En effet, les matériaux les plus acides tels que Cs₂HPW₁₂O₄₀ voient, apparemment, leur sélectivité augmenter de 18 à 58 %.

3.2.2.3 Augmentation combinée de la température et de la durée de réaction

Les tests catalytiques ont également été réalisés en combinant une température de 180°C et un temps de réaction de 15 heures.

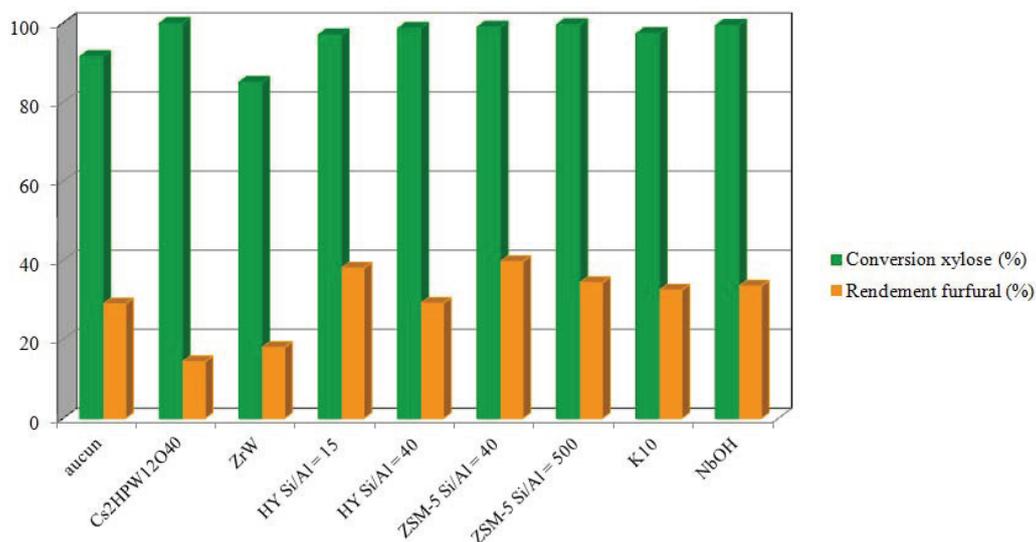


FIGURE 3.12 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 15 h, 180°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

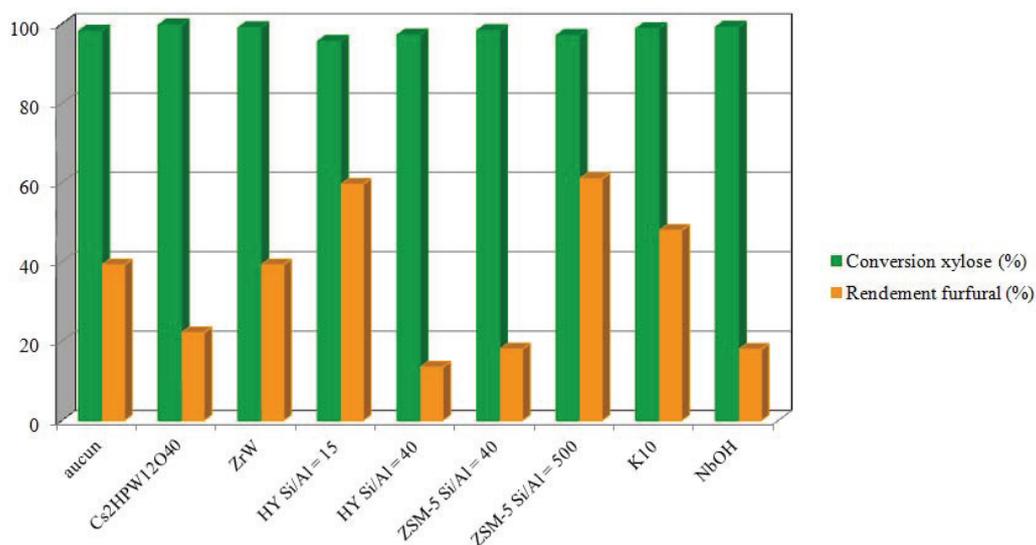


FIGURE 3.13 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur hétérogène acide. *Conditions* : 15 h, 180°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Dans les deux milieux, purement aqueux (Figure 3.12) et acide acétique concentré à 20 %pds (Figure 3.13), des conversions du xylose quasi totales - supérieures à 90 % - sont obtenues, même

en milieu purement homogène. Cependant, sur cette série de résultats, la tendance générale du rendement en furfural est de diminuer par rapport à des conditions plus douces, que ce soit en terme de durée de réaction ou de température, la formation des produits secondaires étant favorisée. Le rendement en furfural est toutefois plus élevé en présence d'acide acétique, la valeur étant proche de 60 % après 15 heures de réaction à 180°C en présence des zéolithes HY (Si/Al = 15) et ZSM-5 (Si/Al= 500). Alors que ces deux matériaux avaient une efficacité limitée après 6 heures de réaction à 150°C, des conditions plus dures semblent leur être favorables.

En revanche, dans ces conditions réactionnelles, aucun effet de synergie n'est observé pour chaque catalyseur hétérogène, le milieu homogène menant déjà à une conversion de 97 % du xylose pour un rendement en furfural de 38 %.

3.3 Études complémentaires pour la compréhension des résultats

3.3.1 Évaluation de la stabilité du furfural

Étant donné que seuls des tests catalytiques d'une durée de 6 et 15 heures de réaction ont été réalisés, il est difficile d'avoir une idée précise de la cinétique de la réaction pour chacun des catalyseurs étudiés. Seules les données obtenues après 6 heures de réaction à 150°C peuvent être considérées comme des "données initiales de réaction". En effet, dans l'étude préliminaire et sur l'hydroxyde de niobium il a été mis en évidence que le rendement maximal en furfural était atteint entre 6 et 15 heures de réaction.

Afin de clarifier l'impact de la stabilité du furfural sur les résultats présentés précédemment, des tests ont été réalisés dans les mêmes conditions réactionnelles en remplaçant le xylose par du furfural. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.3 en fonction du milieu réactionnel, de la température et de la durée de réaction ainsi que de la présence éventuelle d'hydroxyde de niobium.

D'après les résultats de ce tableau, et d'une manière générale et logique, le furfural se convertit plus en présence d'acide acétique. L'acide homogène agirait donc comme catalyseur plus efficace que l'eau surchauffée pour convertir le furfural formé *in-situ*.

Par contre, l'ajout d'hydroxyde de niobium dans le milieu semble jouer un rôle différencié sur la stabilité du furfural selon la nature du milieu. En effet, en présence d'acide acétique et de NbOH, la perte en furfural observée est moins importante qu'en présence d'eau et de NbOH, après 6 heures à 150°C, "en conditions initiales". Ce phénomène expliquerait à la fois la stabilisation

TABLE 3.3 – Stabilité du furfural dans différentes conditions

Milieu	Température (°C)	Durée (h)	Conversion du furfural (%)
Eau	150	6	5
Eau + NbOH	150	6	15
Eau	150	15	15
20 % acide acétique	150	6	15
20 % acide acétique + NbOH	150	6	10
20 % acide acétique	150	15	22
Eau	180	6	22
Eau	180	15	39
20 % acide acétique	180	6	12
20 % acide acétique	180	15	64

Conditions : 60 mL solvant, 0,6 g furfural, 30 mg NbOH

du furfural vis à vis des réactions de dégradation apportée par l'ajout de NbOH en milieu acide acétique et les résultats des tests catalytiques où le rendement en furfural avec NbOH était de 43 % en présence d'acide acétique contre 20 % dans l'eau pure (à 150°C, après 6 heures de réaction).

3.3.2 Évaluation de la stabilité des catalyseurs

Après réaction, la phase liquide résultante a été analysée par analyse élémentaire pour quantifier la lixiviation éventuelle des catalyseurs hétérogènes. L'aluminium et le silicium ont été dosés dans le cas des zéolithes et de l'argile, le niobium pour l'hydroxyde de niobium, et le tungstène pour la zircone tungstée et le sel de césium. Les résultats sont donnés dans le Tableau 3.4.

Les résultats montrent que l'argile K10 et les zéolithes ne sont pas stables en milieu purement aqueux et encore moins en présence d'une solution aqueuse d'acide acétique, ce dernier milieu accentuant significativement le phénomène de lixiviation de l'aluminium et du silicium. Le catalyseur ZrW est plus stable présentant une perte en tungstène inférieure à 3 %. NbOH présente une grande stabilité comparée aux autres matériaux étudiés, le niobium se lixiviant à hauteur de 0,2 % au maximum dans l'acide acétique. La mise en évidence d'un phénomène de lixiviation dans le cas du sel de césium de l'acide phosphotungstique est délicate du fait des très fines particules qui composent ce solide, rendant ainsi très difficile sa séparation du milieu

TABLE 3.4 – Lixiviation des différents catalyseurs exprimée en % de l'élément lixivié.
Conditions : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Catalyseur	Élément dosé	Milieu aqueux	Milieu acide acétique
*Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	Cs	-	-
ZrW	W	2,3	2,7
HY (Si/Al = 15)	Al (Si)	15 (41)	61 (82)
ZSM-5 (Si/Al = 40)	Al (Si)	19 (19)	19 (19)
ZSM-5 (Si/Al = 500)	Al (Si)	40 (16)	75 (16)
K10	Al (Si)	3 (15)	2,5 (43)
NbOH	Nb	<0,2	0,2

* Solide difficilement séparable par filtration

réactionnel par filtration. Ces résultats de lixiviation amènent des informations indispensables à la compréhension des résultats des tests catalytiques. En effet, les espèces lixiviées pourraient jouer un rôle non négligeable, en particulier les espèces aluminium solubilisées, en tant que sites acides de Lewis potentiels.

3.3.3 Produits secondaires de la réaction

Le furfural est le composé majoritaire et attendu de la réaction et peut être formé avec une sélectivité et un rendement supérieurs à 60 % dans certains cas suivant les conditions opérationnelles. Cependant de nombreux produits secondaires issus notamment des réactions de condensation et d'oligomérisation du furfural sont formés.

3.3.3.1 Identification et quantification de produits liquides de réaction

Afin d'identifier les sous-produits de la réaction, la phase liquide réactionnelle a été analysée par GC-MS et par deux HPLC. La première est une HPLC Shimadzu équipée d'un détecteur RID et d'une colonne Coregel adaptée pour la séparation des sucres est celle utilisée pour les quantifications du xylose et du furfural pour chaque réaction. La deuxième est une HPLC Dionex à deux voies, une voie consistant en une chromatographie ionique équipé d'un détecteur électrochimique qui permet d'identifier les sucres réducteurs et composés lourds et une autre voie classique équipée d'un détecteur RID et d'une colonne adaptée pour la séparation des acides carboxyliques sur laquelle les différents acides organiques ont pu être séparés plus efficacement.

Le cas particulier de la réaction avec l'argile K10 est présenté, le chromatogramme issu de l'analyse par HPLC Shimadzu (colonne "sucres"/RID) est présenté dans la Figure 3.14 et correspond à la réaction réalisée dans l'eau (15 heures, 150°C). Ceux obtenus par HPLC Dionex (colonne "acides"/RID) et par chromatographie ionique (détecteur électrochimique) sont respectivement présentés dans les Figures 3.15 et 3.16. Sur la colonne "acides"/RID a été analysée la solution après réaction en milieu acide acétique pour montrer les problèmes de séparation dus à la quantité importante d'acide alors que sur la chromatographie ionique c'est la réaction ayant eu lieu dans l'eau qui est présentée.

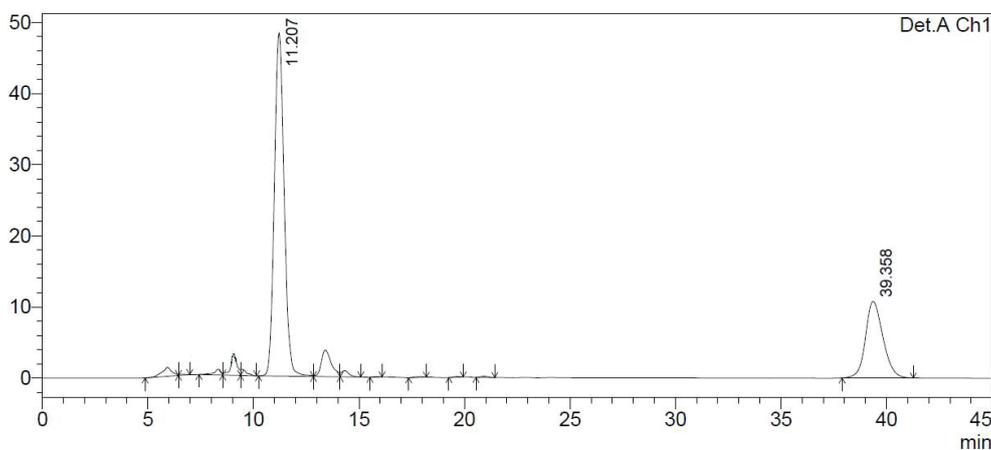


FIGURE 3.14 – Chromatogramme de l'analyse HPLC (colonne "sucres"/RID) de la phase liquide issue de la déshydratation du xylose en présence de K10. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 100% aqueux, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur.

Sur le premier chromatogramme (Figure 3.14), le xylose et le furfural sont parfaitement détectés et séparés et les temps de rétention correspondants sont indiqués (xylose : 11,2 min et furfural : 39,4 min). De nombreux autres produits largement minoritaires sont détectés mais difficilement séparés et donc identifiés. Pour un temps de rétention inférieur à 10 min, il est supposé que des oligomères et humines solubles dans le milieu sont détectés alors que pour un temps compris entre 13 et 16 min, ce sont les acides organiques (acétique, lévulinique...) qui sont détectés en particulier. Les autres composés n'ont pas été identifiés sur cet appareil.

Sur le chromatogramme 3.15 (colonne "acides"/RID) - représentant un agrandissement du chromatogramme réel - les différents acides organiques sont parfaitement séparés ainsi que certains autres composés tels que le glycéraldéhyde. Le xylose est également séparé sur cette colonne, et l'acide acétique étant présent en grande quantité, il est représenté par un large pic empiétant sur d'autres produits. D'autres composés sont détectés mais non identifiés (composés 1, 2 et 3 par exemple). La liste des produits ayant été identifiés est inscrite sur la Figure 3.15, le xylulose en

fait notamment partie. Le furfural est également détecté et caractérisé par un temps de rétention de 49,2 min (non représenté).

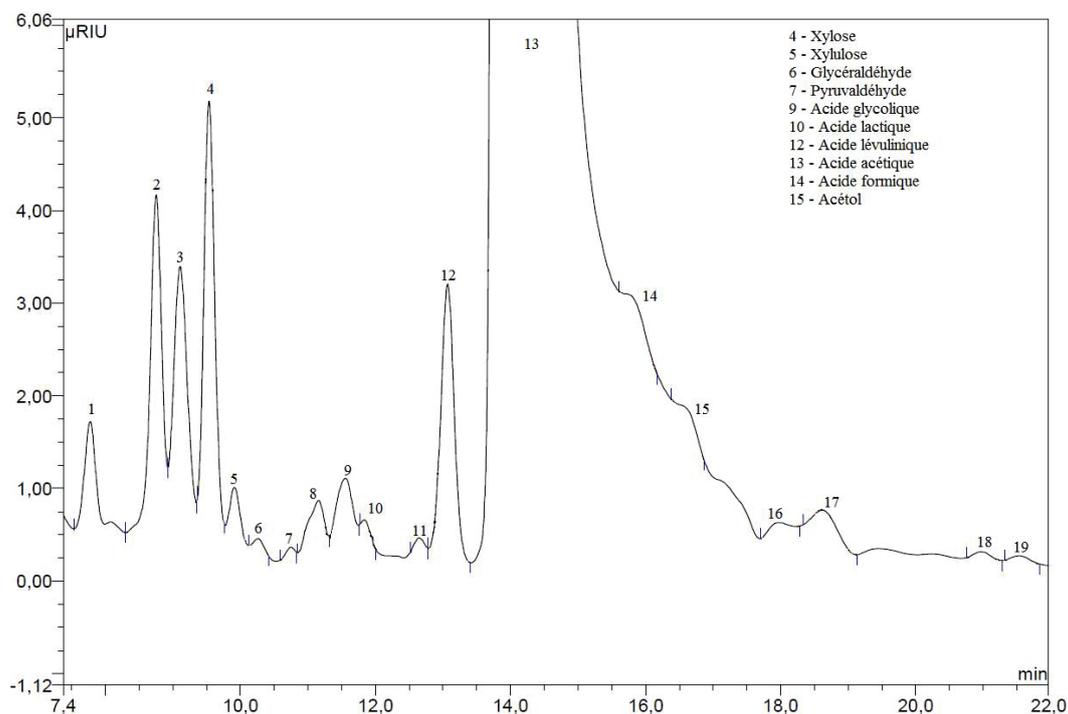


FIGURE 3.15 – Agrandissement du chromatogramme de l'analyse HPLC (colonne "acides"/RID) de la phase liquide issue de la déshydratation du xylose en présence de K10.
 Conditions : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 100% aqueux, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur.

Enfin, sur le chromatogramme de la Figure 3.16 (Dionex, chromatographie ionique), le xylose et le xylulose sont détectés (mais non représentés ici) en plus de composés à haut poids moléculaire qui apparaissent aux temps de rétention longs, potentiellement caractéristiques d'oligosaccharides.

Si de nombreux composés présents dans le milieu en fin de réaction ont pu être détectés et identifiés par les différentes chromatographies en phase liquide, très peu de composés supplémentaires ont été identifiés en quantité significative par GC-MS.

Pour résumer, les principaux produits secondaires observés en fin de réaction dans la phase liquide sont présentés dans le Tableau 3.5 ainsi que la technique d'analyse qui a permis de les identifier. D'autres produits secondaires identifiés dans la littérature sont également répertoriés [15].

De nombreux produits sont issus de la transformation successive du furfural mais certains le sont également de celle du xylose. En effet les pentoses peuvent se fragmenter en composés polaires fonctionnalisés avec des groupements hydroxyles ou carbonyles. De plus, la rupture

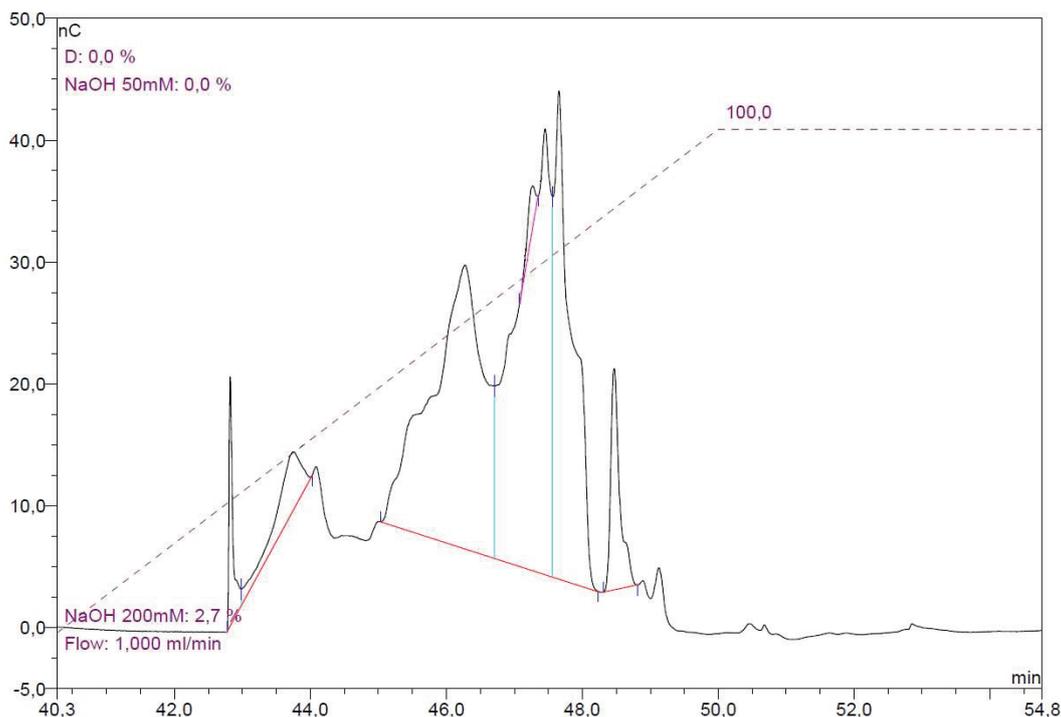
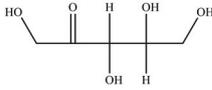
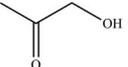
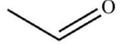
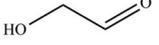
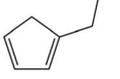
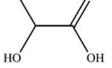
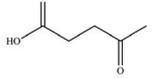
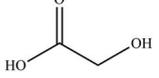
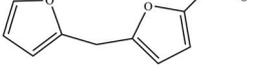
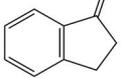


FIGURE 3.16 – Agrandissement du chromatogramme de l’analyse HPLC (Chromatographie ionique) de la phase liquide issue de la déshydratation du xylose en présence de K10. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 100% aqueux, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur.

des liaisons C-C (rétro-aldolisation) peut se produire en milieu faiblement acide, menant ainsi au glycoaldéhyde ou au glycéraldéhyde par exemple [21]. D’autres composés de faible poids molaires ont été rapportés dans la littérature et identifiés au cours de cette thèse tels que les acides organiques : acide formique, acétique, lévulinique, glycolique ou lactique. En outre, des composés phénoliques ou aromatiques ont été reportés dans la littérature comme pouvant être issus de la recombinaison de fragments [22]. Des composés furaniques monocycliques autres que le furfural y sont également détectés, le cycle furanique pouvant être substitué par des chaînes aliphatiques, potentiellement fonctionnalisées par des groupes hydroxyles ou carbonyles. Ces produits peuvent être issus de la décomposition du furfural et/ou de réactions parallèles à partir du xylose. Il a été montré par Dunlop *et al.* que le furfural pouvait réagir avec des composés carbonylés tels que l’acétone et l’acétaldéhyde par condensation aldolique, pour mener à des composés furaniques de plus haut poids moléculaire [23]. De plus, le furfural peut réagir avec ces produits formés ou avec ceux issus de réactions parallèles subies par le xylose.

De nombreux produits ont ainsi été reportés dans la littérature. Au cours de cette thèse, ce sont surtout des produits de faible poids moléculaires qui ont été détectés tels que les différents acides organiques. Parmi les composés furaniques, seuls le furane et le 2,5-méthylfurane ont été

TABLE 3.5 – Produits secondaires de la réaction de déshydratation du xylose en furfural

Noms	Formule	Appareil	Référence
Xylulose		Chromatographie ionique et colonne "acides"/RID	[16]
Acétol		colonne "acides"/RID	
Acétaldéhyde		-	[17]
Glycoaldéhyde		-	[18, 19]
Glycéraldéhyde		colonne "acides"/RID	[18]
Pyruvaldéhyde		colonne "acides"/RID	[18]
Alcool furfurylique		-	[19, 20]
Acide formique		colonne "acides"/RID	[15]
Acide acétique		colonne "acides"/RID, GC-MS	[15]
Acide lactique		colonne "acides"/RID	[18]
Acide lévulinique		colonne "acides"/RID	[20]
Acide glycolique		colonne "acides"/RID	
Furane		GC-MS	[15]
2,5-diméthylfuran		GC-MS	
2,2'-méthylènebis-furan		-	[15]
5-(2-furanméthyl)-2-furancarboxaldéhyde		-	[15]
1-Indanone		-	[15]

identifiés par chromatographie à phase gaz couplée à la spectrométrie de masse. Les quelques composés de haut poids moléculaires potentiellement détectés par chromatographie ionique n'ont pas pu être identifiés.

Parmi ces nombreux produits secondaires détectés, seul l'acide lévulinique a été quantifié pour les réactions se déroulant en milieu aqueux, l'acide acétique concentré à 20 %pds limitant la quantification des autres acides organiques présents en moindre quantité. La quantification par chromatographie ionique des composés de haut poids moléculaires tels que les oligosaccharides n'a pas été réalisée, faute de résolution suffisante et d'étalons.

La plupart des produits détectés et identifiés sont des acides organiques et des composés de faible poids moléculaire. Le coefficient de réponse de l'acide lévulinique a donc été choisi comme coefficient de réponse pour les produits détectés. Sur ces bases, un rendement global en produits secondaires est donc calculé pour chaque réaction. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.6 pour les différents catalyseurs étudiés en fonction du milieu réactionnel.

Ces rendements en produits secondaires calculés sont à nuancer du fait que le coefficient de réponse analytique ne correspond pas exactement à chacun des produits formés en sus du furfural et de l'acide lévulinique. Il faut tout de même remarquer que pour certains solides, l'écart au bilan matière observé est presque nul, les pertes en carbone sous la forme d'oligomères solides seraient donc négligeables. Globalement, cet écart apparaît plus important quand les réactions ont lieu dans une solution aqueuse d'acide acétique. Les acides organiques formés pendant la réaction ont tous un temps de rétention compris entre 12 et 15 min dans les conditions utilisées. L'acide acétique en tant que solvant étant largement majoritaire, il est donc difficile de quantifier les autres acides organiques formés en beaucoup plus faible proportion, ainsi que l'acide acétique formé in-situ, ce qui expliquerait l'écart au bilan matière observé.

Afin de consolider ces résultats, l'analyse du carbone organique total (COT) a également été réalisée pour les réactions ayant eu lieu en milieu purement aqueux. Les résultats présentés dans le Tableau 3.7 montrent des bilans carbone supérieurs à 80 % dans la majorité des cas. Les pertes gazeuses, éventuellement sous la forme de furfural, et des dépôts solides d'humines et solides au cours de la réaction sont donc limités à 20 %.

Ces résultats permettent de montrer que si la transformation n'est pas quantitative en furfural, cela est dû à des composés issus de la transformation successive du furfural et/ou du xylose, et à des réactions parallèles comme celles conduisant à des acides carboxyliques.

En fin de réaction, le solide récupéré est généralement de couleur brunâtre alors qu'il était

TABLE 3.6 – Rendements en produits secondaires (%mol) détectés sur la colonne "sucres"/RID

Catalyseur	Milieu	Conv. xylose (%)	Rend. furfural (%)	Rend. produits secondaires* (%)	Écart B.M.** (%)
C ₅₂ HPW ₁₂ O ₄₀	eau	88	10	50	28
C ₅₂ HPW ₁₂ O ₄₀	acide acétique	99	32	9	58
ZrW	eau	46	9	27	10
ZrW	acide acétique	71	31	6	34
HY (Si/Al = 15)	eau	79	34	22	23
HY (Si/Al = 15)	acide acétique	96	56	12	28
HY (Si/Al = 40)	eau	71	30	27	14
HY (Si/Al = 40)	acide acétique	98	43	8	47
ZSM-5 (Si/Al = 40)	eau	75	37	27	31
ZSM-5 (Si/Al = 40)	acide acétique	99	40	6	53
ZSM-5 (Si/Al = 500)	eau	22	13	7	2
ZSM-5 (Si/Al = 500)	acide acétique	99	46	5	48
K10	eau	40	25	16	-1
K10	acide acétique	61	40	11	10
NbOH	eau	72	31	23	18
NbOH	acide acétique	99	37	5	57

* Détectés par HPLC, colonne "acide"/RID, coefficient de réponse de l'acide lévulinique appliqué à l'ensemble des sous produits

** Ecart au bilan (molaire) = Conv. xylose - (Rend. furfural + Rend. produits secondaires)

Conditions : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg NbOH

TABLE 3.7 – Bilan carbone (%) - Réactions dans l'eau. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Catalyseur	Bilan carbone (%pds)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	97
HY (Si/Al = 15)	83
HY (Si/Al = 40)	79
ZSM-5 (Si/Al = 40)	78
K10	88
NbOH	89

blanc initialement. Cette observation laisse penser que des composés insolubles dans le milieu réactionnel formés *in-situ* sont récupérés en même temps que le catalyseur, ou plus simplement, que le catalyseur serait empoisonné par adsorption de produits organiques.

3.3.3.2 Identification et quantification de produits solides de réaction

Les humines insolubles sont en partie responsables du manque au bilan matière observé lors de la formation du furfural. Plusieurs analyses - infrarouge, analyse thermogravimétrique et microscopie à balayage - ont été réalisées sur la phase solide récupérée par filtration après réaction pour identifier et quantifier ces solides.

Tout d'abord, des analyses ATG-ATD ont été réalisées sur tous les catalyseurs frais étudiés ainsi que sur le solide récupéré en fin de réaction. Sur ces graphes, la présence de composés carbonés à la surface du solide a pu être mise en évidence par les pertes de poids importantes observés au delà de 250°C.

Sur la Figure 3.17 sont présentés les graphes de l'ATG du NbOH frais et du solide récupéré après 15 heures réaction dans l'acide acétique (20 %pds) à 150°C. Alors que le NbOH frais subit une perte de masse de 18 % quand il est soumis à une montée en température jusqu'à 750°C sous air, le solide récupéré en fin de réaction perd jusqu'à 95 % de sa masse initiale dans les mêmes conditions.

La masse de composés carbonés solides formés pendant le test catalytique a ainsi pu être calculée et un rendement massique en humines a pu être établi, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 3.8.

Le rendement en humines insolubles est de l'ordre de 3 à 4 % pour les solides étudiés. L'acide

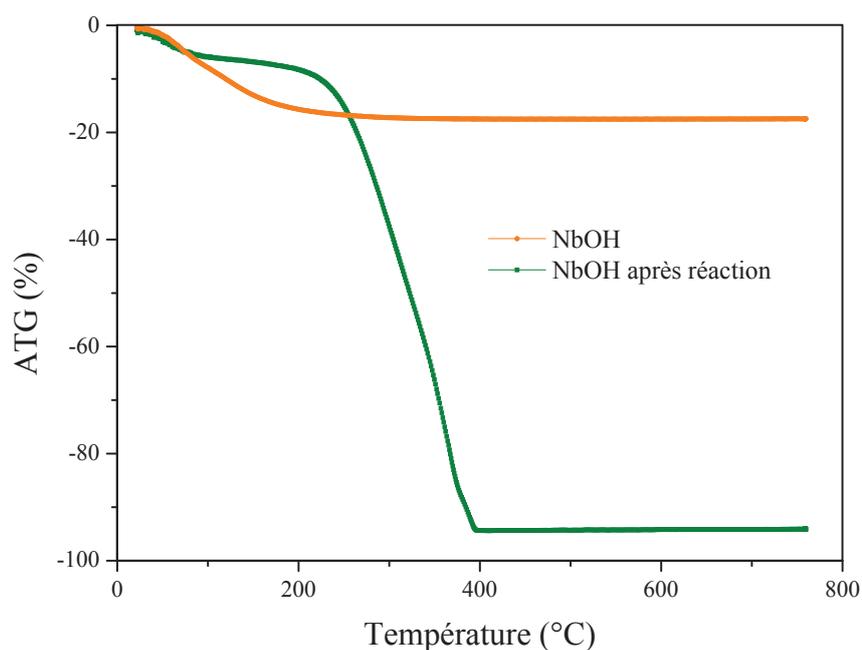


FIGURE 3.17 – Analyse Thermogravimétrique de NbOH avant et après réaction. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg NbOH

TABLE 3.8 – Rendement massique (%) en humines selon le catalyseur et le milieu utilisé

Catalyseur	Milieu	Rendement (%pds)
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	eau	4,2
HY (Si/Al = 15)	eau	3,5
HY (Si/Al = 40)	eau	3,1
ZSM-5 (Si/Al = 500)	eau	3,4
K10	eau	3,1
NbOH	eau	3,4
NbOH	acide acétique	3,9

Conditions : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

acétique ne semble pas avoir d'influence sur le résultat ni la nature du catalyseur hétérogène.

Des analyses complémentaires ont été réalisées. Sur la Figure 3.18 sont présentés les spectres d'analyse infrarouge de la ZSM-5 (Si/Al = 500) avant et après 15 heures réaction dans l'eau à 150°C, ainsi qu'après analyse ATG où la température atteignait 750°C.

Le spectre infrarouge du solide après réaction présente deux bandes supplémentaires vers 1600 et 1700 cm⁻¹ par rapport à celui du catalyseur frais. La vibration ν C=O des groupements acide carboxylique notamment sont responsables de la bande d'adsorption à 1716 cm⁻¹ et la vibration

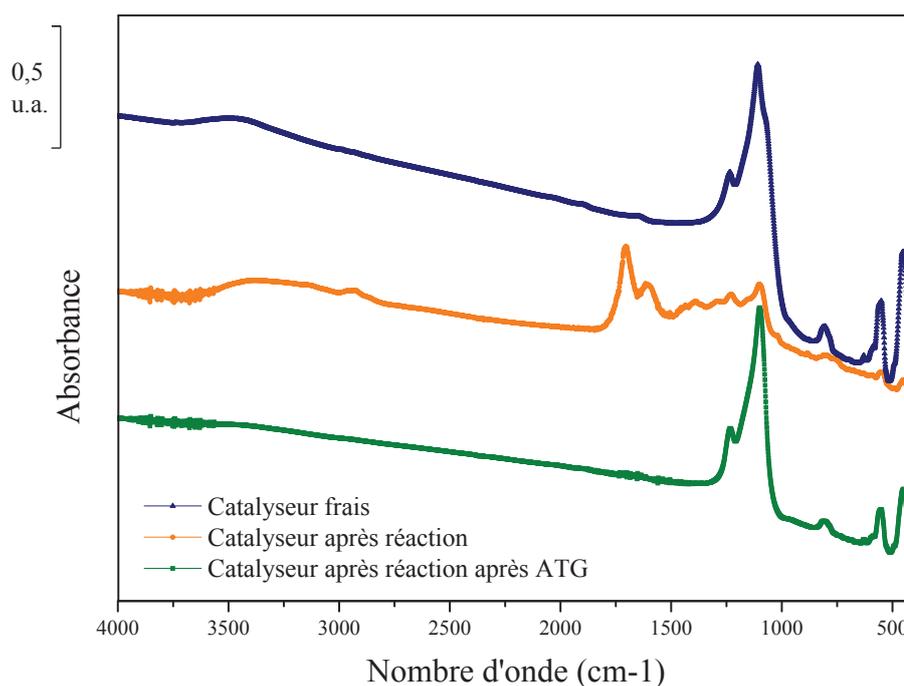


FIGURE 3.18 – Spectres Infrarouge de ZSM-5 (Si/Al = 500) frais, après réaction (15h, 150°C, milieu purement aqueux), et après ATG

ν C=C du cycle furanique est caractérisée par la bande d'adsorption à 1612 cm^{-1} . Il faut noter que le spectre infrarouge du solide après l'analyse ATG est identique à celui du catalyseur frais. Les composés carbonés formés pendant la réaction sont dégradés à partir de 250°C pouvant ainsi régénérer ainsi le catalyseur initial.

Les morphologies de l'hydroxyde de niobium frais et du solide après réaction ont également été observées par microscopie électronique à balayage (MEB). La Figure 3.19 met en évidence la présence de particules sphériques agglomérées sur le solide après réaction, avec des tailles de particules comprises entre $0,1$ et $0,8\ \mu\text{m}$. Ces particules ont déjà été observées lors de l'hydrolyse de la cellulose par *Girisuta et al.* et par *Weckhuysen et al.* lors de la réaction de différents substrats, et notamment le xylose, en phase aqueuse [24, 25]. Ces particules sphériques seraient caractéristiques d'humines solides formées pendant la réaction [26].

Ces humines formées lors de la déshydratation du xylose en furfural contribuent à l'écart au bilan matière observé dans la partie précédente. La grande majorité des produits formés au cours de la réaction se retrouve sous forme liquide ou d'humines insolubles - obtenues avec un rendement de 3 à 4 %.

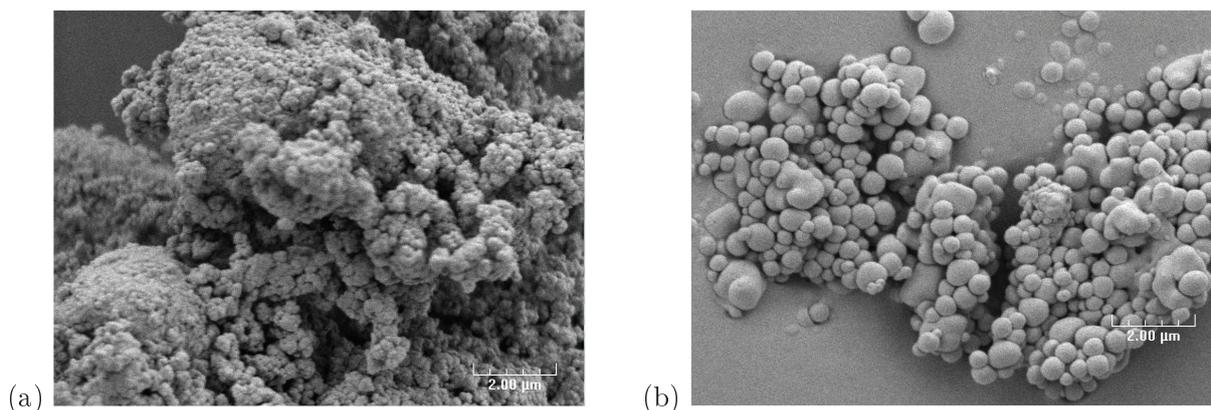


FIGURE 3.19 – Images MEB du (a) NbOH frais et (b) du solide récupéré après réaction (15h, 150°C, milieu purement aqueux)

3.3.4 Discussion

Dans le but de rationaliser l'impact des deux milieux étudiés, sur la Figure 3.20 sont représentés les sélectivités en furfural en fonction des conversions du xylose, pour chaque catalyseur acide solide, testé à 150°C pendant 6 heures (conditions qui conduisent à une conversion limitée du xylose sans catalyseur hétérogène). Cette figure met en évidence le rôle bénéfique de la solution d'acide acétique par comparaison au milieu purement aqueux produisant de manière plus sélective le furfural à partir du xylose. Pour chaque milieu, l'effet promoteur dépend de la nature des solides acides.

En **milieu purement aqueux**, la Figure 3.20 montre l'impact négatif de l'ajout d'acides forts tels que le sel de césium. A l'opposé, les acides de force plus modérée tels que la zéolithe ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) et l'hydroxyde de niobium favorisent la formation du furfural, avec une sélectivité de 50 % pour une conversion de 30 % pour la zéolithe et une sélectivité de 40 % en furfural pour une conversion de 50 % du xylose pour NbOH. Mais seul NbOH est stable dans le milieu aqueux surchauffé et est caractérisé par une acidité de force intermédiaire, $Q_{diff} = 140 \text{ kJ.mol}^{-1}$, une densité de site acides parmi les plus élevées de la série ($2,8 \mu\text{mol.m}^{-2}$), et présente majoritairement une acidité de Lewis.

En **milieu acide acétique concentré**, l'impact positif de l'ajout de solides acides de force intermédiaire tels que NbOH, HY ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) et ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) est remarqué. Une sélectivité maximale en furfural de 59 % est obtenue pour une conversion en xylose de 70 % pour NbOH. Ces solides menant aux meilleurs résultats dans l'acide acétique ont des propriétés acides différentes. En effet, si la ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) a une acidité majoritairement de Brønsted (rapport sites de Brønsted/sites de Lewis = 2,88), les deux autres catalyseurs NbOH et HY ($\text{Si}/\text{Al} = 15$)

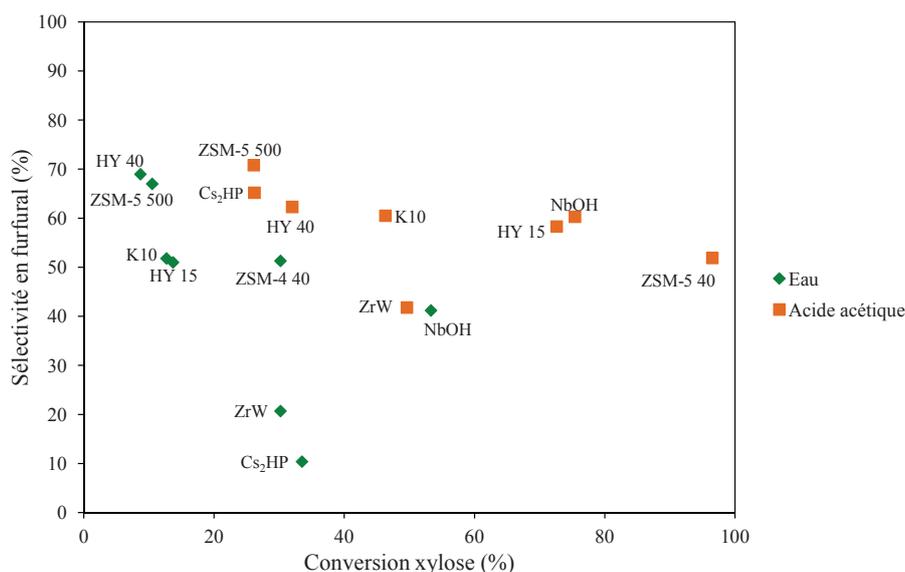


FIGURE 3.20 – Sélectivité en furfural en fonction de la conversion en xylose - Influence du catalyseur hétérogène. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

ont majoritairement une acidité de Lewis (rapport Brønsted/Lewis = 0,17 et 0,11 respectivement). Cependant, NbOH est stable dans le milieu réactionnel (lixiviation du niobium inférieure à 0,2 %) apportant ainsi au milieu des sites acides superficiels stables avec une acidité de Lewis dominante. Au contraire, les deux zéolithes se lixivient en milieu acide acétique (lixiviation de l'aluminium à hauteur de 61 % pour la zéolithe HY et 19 % pour la ZSM-5), relargant ainsi un nombre important d'espèces aluminium dans le milieu, pouvant agir en tant qu'acides de Lewis homogènes.

Il a été remarqué que la déshydratation du xylose en furfural pouvait être plus efficace si elle avait lieu via une isomérisation intermédiaire du xylose en xylulose, lui-même plus facilement déshydraté en furfural [27, 28]. Un tel schéma réactionnel est accepté pour la déshydratation du glucose en 5-HMF, nécessitant l'isomérisation du glucose en fructose, l'aldohexose étant plus facilement déshydraté. Aussi, il est connu de longue date que l'isomérisation du glucose peut-être catalysée par des bases [10, 29], mais récemment, l'efficacité de solides acides de Lewis a été démontrée même dans un milieu aqueux [30]. De la même manière, la participation des sites acides de Lewis pour la conversion efficace du xylose en furfural a été proposée par Stein *et al.* et Yang *et al.* [31, 32]

Dans ce travail, la combinaison des différents catalyseurs solides acides avec la solution

aqueuse concentrée d'acide carboxylique résulte en des sélectivités en furfural améliorées à forte conversion. Ce phénomène peut être attribué à un effet de synergie entre les solides acides introduits dans le milieu et l'acide homogène. Ces solides peuvent fournir des sites acides de Lewis, soit présents sur leur surface, soit via les espèces lixiviées, telles des espèces aluminium solubilisées dans le cas des zéolithes. Ces sites acides de Lewis, de force adéquate, assistent l'isomérisation aldose-cétose et augmentent ainsi la vitesse de formation du furfural par cyclodéshydratation, cette dernière étant une étape catalysée par les acides de Brønsted. Cette hypothèse est renforcée par les analyses HPLC qui ont permis d'identifier le xylulose en tant que produit de la réaction de déshydratation du xylose en furfural.

Avec un solide stable dans l'acide acétique tel que NbOH, l'isomérisation aldose-cétose (xylose-xylulose) se produirait sur la surface du catalyseur solide, alors que pour les solides comme les zéolithes beaucoup moins stables, ce seraient les espèces aluminium lixiviées qui catalyseraient cette étape d'isomérisation.

Des tests ont été réalisés pour mesurer l'influence des espèces solubilisées sur la déshydratation du xylose en furfural pour la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 40). Un test a consisté à remplir le réacteur dans les conditions usuelles sans xylose, et de maintenir le milieu à 150°C pendant 6 heures en présence du catalyseur. Une fois la réaction terminée, la solution est filtrée et cette phase liquide est remise dans le réacteur dans lequel est ajouté le xylose, qui est ensuite chauffé à 150°C pendant 6 heures. La conversion du sucre et le rendement en furfural sont ensuite mesurés. La Figure 3.21 compare les résultats des tests réalisés avec et sans zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 40) avec celui réalisé pour mesurer l'impact des espèces homogènes. Les tests ont été réalisés dans l'eau et dans l'acide acétique (20 %pds).

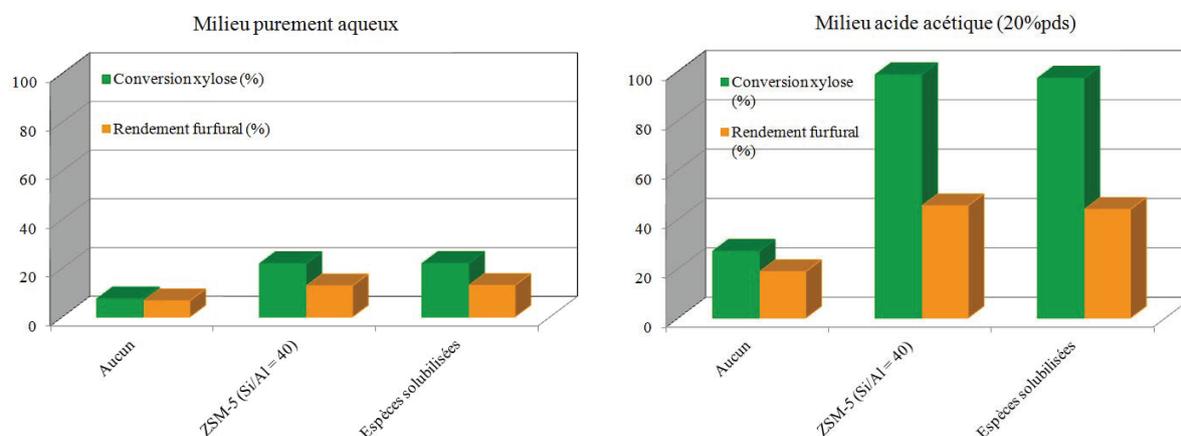


FIGURE 3.21 – Influence des espèces solubilisées - milieu aqueux et acide acétique (20 %pds).
Conditions : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 30 mg catalyseur, 0,6 g xylose

Sur cette figure, il est constaté que les conversions du xylose et les rendements en furfural obtenus en absence d'ajout de catalyseur solide sont quasiment égaux à ceux obtenus lors des réactions conduites en présence du catalyseur solide. Cela signifie que les espèces solubilisées - à hauteur de 19 % dans le cas de la zéolithe ZMS-5 (Si/Al = 40) - seraient responsables de la transformation du xylose en furfural.

Au vu des Figures 3.10 et 3.11 discutées précédemment et montrant les résultats obtenus à plus haute température (180°C), il apparaît que des vitesses de formation de furfural élevées sont obtenues même en absence de catalyseur hétérogène acide. Cela est en faveur d'un schéma réactionnel direct en une seule étape : la cyclodéshydratation du xylose en furfural à haute température se ferait par une étape exclusivement catalysée par un acide de Brønsted. Cependant, cette réaction serait plus exigeante énergétiquement. Sur le Schéma 3.22 sont présentées les deux voies possibles de la déshydratation du xylose en furfural en passant par le xylulose ou non.

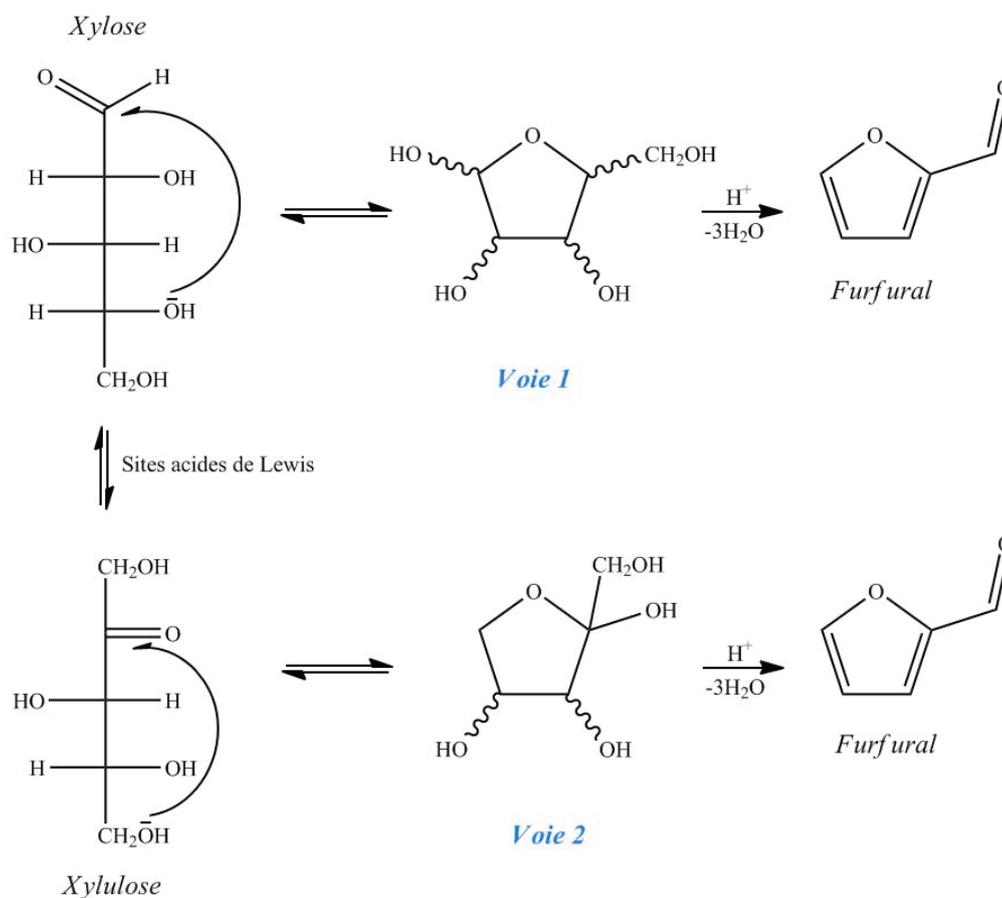


FIGURE 3.22 – Routes possibles pour la déshydratation du xylose en furfural

L'effet de synergie entre le solide acide et l'acide acétique peut donc être expliqué par l'apport d'espèces acides de Lewis dans le milieu, à la surface du solide ou dans le milieu liquide, grâce à la lixiviation de certains matériaux. Un autre phénomène pourrait être responsable de cet effet

de synergie. En effet, il a été remarqué qu'en milieu acide acétique, les sélectivité en furfural augmentent de concert avec les conversions du xylose. Pour clarifier l'impact de l'acide acétique sur la sélectivité, il est possible de s'appuyer sur les données issues des analyses ATG du solide en fin de réaction. En effet, le rendement en humines insolubles ne semble pas être dépendant du milieu utilisé, puisque dans tous les cas il est de l'ordre de 4 % (Table 3.8). Ces résultats écartent le fait que la formation des humines se fasse préférentiellement à la surface du catalyseur suite à la forte adsorption du furfural. Pour renforcer cette proposition, l'analyse des résultats de la stabilité du furfural est nécessaire. En milieu purement aqueux, la stabilité du furfural diminue suite à l'introduction de NbOH dans le réacteur alors qu'en présence d'acide acétique, l'effet inverse est observé et sa stabilité est améliorée de 30 %. En effet, si 15 % du furfural ont réagi après 6 heures de réaction à 150°C en milieu aqueux et suite à l'ajout de NbOH, seuls 10 % du furfural sont dégradés en milieu l'acide acétique (Table 3.3). Donc, d'après l'influence limitée d'une surface catalytique sur la formation d'humines insolubles, ainsi que l'amélioration de la stabilité du furfural en présence de l'acide homogène et de NbOH, il est raisonnable de supposer que les réactions de dégradation du furfural à la surface du NbOH sont ralenties en comparaison à celles qui peuvent avoir lieu dans le milieu homogène en présence d'acides carboxyliques. En d'autres termes, le phénomène observé semble être dû à la partition du furfural et du xylose entre la phase homogène et la surface du catalyseur. Cette partition changerait en fonction du co-solvant employé, et ici l'acide acétique serait en faveur du recouvrement de la surface du catalyseur par le furfural. En conséquence, les réactions à la surface du catalyseur seraient favorisées aux dépens des réactions homogènes moins sélectives.

3.4 Conclusions

La réaction de déshydratation du xylose en furfural a été étudiée en réacteur fermé sur une large gamme de catalyseurs hétérogènes aux propriétés physico-chimiques et acides variées. Cette étude a été menée dans plusieurs conditions réactionnelles, et l'effet de l'ajout d'un acide carboxylique homogène a notamment été étudié. Ce travail a permis de mettre en évidence que la réaction de déshydratation du xylose en furfural pouvait être conduite en milieu purement aqueux avec un rendement en furfural de l'ordre de 40 % en présence de plusieurs catalyseurs tels que l'hydroxyde de niobium et les zéolithes ZSM-5 (Si/Al = 40) et HY (Si/Al = 15) (6 heures, 180°C). De plus, l'effet bénéfique de l'association du catalyseur hétérogène à une solution

d'acide acétique concentrée (20 %pds) a été montré, permettant ainsi d'atteindre des rendements en furfural supérieurs à 60 % pour les zéolithes (6 heures, 180°C). Les résultats sont comparables à ceux reportés dans la littérature en milieux simples, cette voie paraît donc être une alternative durable à celle utilisant des solvants organiques d'extraction, méthodologie très majoritairement étudiée.

En outre, un effet de synergie entre certains solides acides et l'acide acétique homogène a été mis en évidence dans des conditions relativement douces, l'effet étant le plus marqué après 6 heures de réaction à 150°C. Plusieurs explications possibles ont été mises en avant pour comprendre ce phénomène. Tout d'abord, suite à la lixiviation importante des matériaux zéolithiques et de l'argile en milieu acide acétique, il a été montré que les espèces aluminium présentes en solution apporterait une acidité de Lewis nécessaire à l'isomérisation du xylose en xylulose, espèce plus facilement déshydratée en furfural par les sites acides de Brønsted apportés quant à eux par l'acide carboxylique. De plus, au vu des résultats de l'étude sur la stabilité du furfural en présence d'hydroxyde de niobium, avec ou sans acide acétique, il semblerait que le milieu acide acétique aqueux associé au catalyseur hétérogène limite la perte en furfural au cours de la réaction. En effet, si cette perte est égale à 15 % en présence de NbOH dans l'eau, elle n'est que de 10 % dans l'acide acétique aqueux. L'acide carboxylique, en modifiant les propriétés du milieu aqueux, permettrait ainsi de forcer l'adsorption du furfural et du xylose à la surface du catalyseur limitant leur dégradation dans la phase homogène. La réaction de déshydratation du xylose en furfural serait de cette façon favorisée aux dépens de celles de dégradation du furfural et du xylose, qui seraient prépondérante dans la phase homogène.

De nombreux produits secondaires ont pu être détectés par différentes techniques d'analyses, chromatographie ionique, HPLC et GC-MS. Si de nombreux produits - issus de la conversion du xylose aussi bien que de celle du furfural - ont été identifiés, ou simplement mis en évidence comme les oligosaccharides, d'autres non pas pu l'être, correspondant probablement à des oligomères solubles à base furanique. Outre le furfural, la majorité des produits obtenus correspondent à des acides organiques et à des humines (solubles ou insolubles), mais aucune sélectivité marquée n'est observée, excepté pour l'acide lévulinique qui apparaît comme un des produits secondaires majoritaire, mais formé en moindre quantité que le furfural cependant.

Le chapitre suivant traitera de la déshydratation du xylose en furfural en réacteur à flux continu. En effet cette mise en œuvre de la réaction présente l'avantage de pouvoir travailler à temps de contact substrat sur catalyseur court, ce qui permettrait de limiter la dégradation

du furfural. De plus, la stabilité ou l'évolution des propriétés du catalyseur hétérogène avec la durée de la réaction sera mis en évidence. Seuls les catalyseurs utilisés en réacteur fermé et étant relativement stables en milieu acide acétique et/ou en présence d'eau surchauffée seront utilisés.

Bibliographie

- [1] R. O'Neill, M.N. Ahmad, L. Vanoye, and F. Aiouache. Kinetics of aqueous phase dehydration of xylose into furfural catalyzed by ZSM-5 zeolite. *Indus. Eng. Chem. Res.*, 48(9) :4300–4306, 2009.
- [2] P.L. Dhepe and R. Sahu. A solid-acid-based process for the conversion of hemicellulose. *Green Chem.*, 12(12) :2153–2156, 2010.
- [3] G. Marcotullio and W. de Jong. Chloride ions enhance furfural formation from D-xylose in dilute aqueous acidic solutions. *Green Chem.*, 12(10) :1739–1746, 2010.
- [4] G.H. Park, H.G. Lee, S.M. Lee, S.B. Kim, and E.D. Park. Method for continuous preparation of furfural from xylose, KR2012059251A, 2012.
- [5] A.J. Sanborn and P.D. Bloom. Conversion of 2,5-(hydroxymethyl)furaldehyde to industrial derivatives, purification of the derivatives, and industrial uses therefor, WO2006063287A2, 2006.
- [6] R.L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, and N. Essayem. 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses : Limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, 3 :212–232, 2012.
- [7] V. Solinas and I. Ferino. Microcalorimetric characterization of acid-basic catalysts. *Catal. Today*, 41(1-3) :179–189, 1998.
- [8] J. Macht, M.J. Janik, M. Neurock, and E. Iglesia. Catalytic consequences of composition in polyoxometalate clusters with Keggin structure. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 :7864–7868, 2007.
- [9] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, Maria F. Alvarez, and J. Datka. Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(8) :1661–1665, 1997.
- [10] R.O.L. Souza, D.P. Fabiano, C. Feche, F. Rataboul, D. Cardoso, and N. Essayem. Glucose-fructose isomerisation promoted by basic hybrid catalysts. *Catal. Today*, 195(1) :114–119, 2012.
- [11] R. Weingarten, G.A. Tompsett, Jr. Conner, W.C., and G.W.. Huber. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates : The role of Lewis and Bronsted acid sites. *J. Catal.*, 279(1) :174–182, 2011.
- [12] V. Choudhary, A.B. Pinar, S.I. Sandler, D.G. Vlachos, and R.F. Lobo. Xylose isomerization to xylulose and its dehydration to furfural in aqueous media. *ACS Catal.*, 1(12) :1724–1728, 2011.
- [13] I. Agirrezabal-Telleria, F. Hemmann, C. Jager, P. L. Arias, and E. Kemnitz. Functionalized partially hydroxylated MgF₂ as catalysts for the dehydration of d-xylose to furfural. *J. Catal.*, 305 :81–91, 2013.
- [14] T. Suzuki, T. Yokoi, R. Otomo, J.N. Kondo, and T. Tatsumi. Dehydration of xylose over sulfated tin oxide catalyst : Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performance. *Appl. Catal., A*, 408(1-2) :117–124, 2011.
- [15] L.R. Ferreira, S. Lima, P. Neves, M.M. Antunes, S.M. Rocha, M. Pillinger, I. Portugal, and A.A. Valente. Aqueous phase reactions of pentoses in the presence of nanocrystalline zeolite beta : Identification of by-products and kinetic modelling. *Chem. Eng. J.*, 215-216(0) :772–783, 2013.
- [16] I. Agirrezabal-telleria, C. Garcia-Sancho, P. Maireles-torres, and P.L. Arias. Dehydration of xylose to furfural using a lewis or bronsted acid catalyst and N₂ stripping. *Cuihua Xuebao*, 34 :1402–1406, 2013.
- [17] M. Qian and G. Reineccius. Potent aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese studied using a dynamic headspace (purge-trap) method. *Flavour Fragrance J.*, 18(3) :252–259, 2003.
- [18] S.J. You, Y.T. Kim, and E.D. Park. Liquid-phase dehydration of D-xylose over silica-alumina catalysts with different alumina contents. *React. Kinet., Mech. Catal.*, 111 :521–534, 2014.
- [19] V. V. Ordonsky, J. C. Schouten, der Schaaf J. van, and T. A. Nijhuis. Biphasic single-reactor process for dehydration of xylose and hydrogenation of produced furfural. *Appl. Catal., A*, 451(0) :6–13, 2013.
- [20] E.I. Guerbuez, S.G. Wettstein, and J.A. Dumesic. Conversion of hemicellulose to furfural and levulinic acid in biphasic reactors with alkylphenol solvents. *ChemSusChem*, 5 :383–387, 2012.
- [21] M.J.Jr. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, and G.N. Richards. Kinetic studies of the reactions of ketoses and aldoses in water at high temperature. 3. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose. *Carbohydr. Res.*, 217 :71–85, 1991.
- [22] T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, and O. Theander. The formation of 2-furaldehyde and formic acid from pentoses in slightly acidic deuterium oxide studied by ¹H NMR spectroscopy. *Carbohydr. Res.*, 276(2) :309–20, 1995.
- [23] A. P. Dunlop. Furfural formation and behavior. *Ind. Eng. Chem.*, 40 :204–9, 1948.
- [24] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, and H.J. Heeres. Kinetic study on the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(6) :1696–1708, 2007.
- [25] I. van Zandvoort, Y. Wang, C.B. Rasrendra, E.R.H. van Eck, P.C.A. Bruijninx, H.J. Heeres, and B.M. Weckhuysen. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion : Influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem*, 6 :1745–1758, 2013.

- [26] B. Girisuta, L.P.B.M. Janssen, and H.J. Heeres. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green Chem.*, 46(6) :701–709, 2006.
- [27] A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, and K. Ebitani. One-pot formation of furfural from xylose via isomerization and successive dehydration reactions over heterogeneous acid and base catalysts. *Chem. Lett.*, 39(8) :838–840, 2010.
- [28] V. Choudhary, S.I. Sandler, and D.G. Vlachos. Conversion of xylose to furfural using Lewis and Bronsted acid catalysts in aqueous media. *ACS Catal.*, 2(9) :2022–2028, 2012.
- [29] C. Moreau, R. Durand, A. Roux, and D. Tichit. Isomerization of glucose into fructose in the presence of cation-exchanged zeolites and hydrotalcites. *Appl. Catal., A*, 193(1,2) :257–264, 2000.
- [30] Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, J.A. Labinger, and M.E. Davis. Mechanism of glucose isomerization using a solid Lewis acid catalyst in water. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 49 :8954–8957, S8954/1–S8954/8, 2010.
- [31] T. Stein. Iron-catalysed furfural production in biobased biphasic systems : From pure sugars to direct use of crude xylose effluents as feedstock. *ChemSusChem*, 4 :1592–1594, 2011.
- [32] Y. Yang, C.-W. Hu, and M.M. Abu-Omar. Synthesis of furfural from xylose, xylan, and biomass using AlCl_3 [n.8901]6 H_2O in biphasic media via xylose isomerization to xylulose. *ChemSusChem*, 5(2) :405–410, 2012.

Chapitre 4

Étude en réacteur continu

Résumé

Ce chapitre regroupe les tests catalytiques réalisés en réacteur continu pour la déshydratation du xylose en furfural. Seuls certains des catalyseurs solides acides étudiés précédemment en réacteur fermé ont été évalués en réacteur continu. Les deux milieux réactionnels déjà étudiés précédemment sont évalués, à savoir un milieu purement aqueux et une solution aqueuse d'acide acétique concentrée à 20 %pds. Les catalyseurs solides sont testés dans des conditions telles que leurs effets catalytiques sont largement prévalents sur la catalyse homogène induite par le solvant réactionnel. Ensuite, une optimisation du milieu purement homogène - le milieu solvant réactif à base de solutions aqueuses concentrées d'acides organiques - est réalisée et ce, sans ajout de solide acide dans le réacteur. Cette étude est réalisée en utilisant différents acides, notamment carboxyliques, à différentes concentrations. Enfin, pour terminer cette étude préliminaire en réacteur continu et pour améliorer la compréhension de la réaction de déshydratation du xylose en furfural, une étude cinétique est présentée.

4.1 Introduction

Peu d'études ont été réalisées concernant la réaction de déshydratation du xylose en furfural en réacteur à lit fixe. Si l'emploi de ce type de réacteur est important au plan industriel, car permettant des réactions sur de longues durées pour une production en continu, il ne l'est pas moins à l'échelle du laboratoire, puisqu'il permet de suivre l'évolution des propriétés du catalyseur hétérogène au cours du temps, information plus difficilement accessible en réacteur fermé. Parmi les études réalisées en réacteur continu, beaucoup le sont en milieu biphasique (le toluène est utilisé dans la plupart des cas), ou en milieu homogène, en présence de solvants organiques de type diméthylsulfoxyde (DMSO) par exemple [1–4].

Le milieu purement aqueux sera particulièrement étudié dans ce chapitre, ainsi que le milieu acide acétique aqueux concentré à 20 %pds, milieu réactif qui a permis l'obtention de rendements en furfural allant jusqu'à 60 % en réacteur fermé. L'idée d'utiliser un réacteur continu dans cette thèse est aussi de pouvoir limiter le temps de résidence du furfural dans le réacteur afin de limiter sa dégradation, puisqu'il a été montré dans le chapitre précédent qu'il était sujet à des réactions secondaires. Deux études reportées dans la littérature font objet d'un réacteur continu pour déshydrater le xylose en furfural, mais elles favorisent un débit faible de réactif en entrée de réacteur [5, 6].

Dans ce chapitre seront principalement présentées les études réalisées avec l'hydroxyde de niobium, le catalyseur le plus stable et menant aux meilleurs résultats en réacteur fermé. Le milieu aqueux et le milieu eau-acide acétique seront évalués, et une optimisation du milieu homogène sera également réalisée. Pour finir, une courte étude cinétique permettra d'approfondir la compréhension des résultats obtenus.

4.2 Milieu purement aqueux, catalyseur hétérogène

Après l'étude en réacteur fermé, certains catalyseurs solides acides ont été sélectionnés pour leurs propriétés physico-chimiques et acides intéressantes menant à des résultats prometteurs pour la réaction de déshydratation du xylose en furfural. Ces mêmes solides sont testés en réacteur continu. Dans un premier temps, le milieu purement aqueux est étudié.

4.2.1 Études préliminaires en absence de catalyseur hétérogène

Plusieurs tests sont premièrement conduits sans catalyseur hétérogène afin de sélectionner les conditions expérimentales les plus favorables à l'étude des propriétés catalytiques des solides acides. Dans ce cas où les propriétés des catalyseurs solides acides sont étudiées, il convient de contrôler tout particulièrement l'effet du milieu liquide qui peut fournir des espèces actives, des ions hydroxonium par autoprotolyse de l'eau.

4.2.1.1 Influence du débit et de la température

Tout d'abord, il a fallu sélectionner la température de travail la plus adéquate. En s'appuyant sur l'étude réalisée en réacteur fermé, une gamme de température de 120 à 180°C est retenue. De plus, l'influence du débit volumique de la solution de xylose - dont la concentration est fixée à 1 %pds, identique à celle utilisée en réacteur fermé - est étudiée. Des débits variant de 0,4 à 0,8 mL.min⁻¹ sont donc évalués.

Les résultats de la conversion du xylose et du rendement en furfural pour l'ensemble de ces paramètres sont présentés dans la Figure 4.1. Sur ces courbes, le temps zéro correspond au moment où le premier prélèvement de liquide a été effectué.

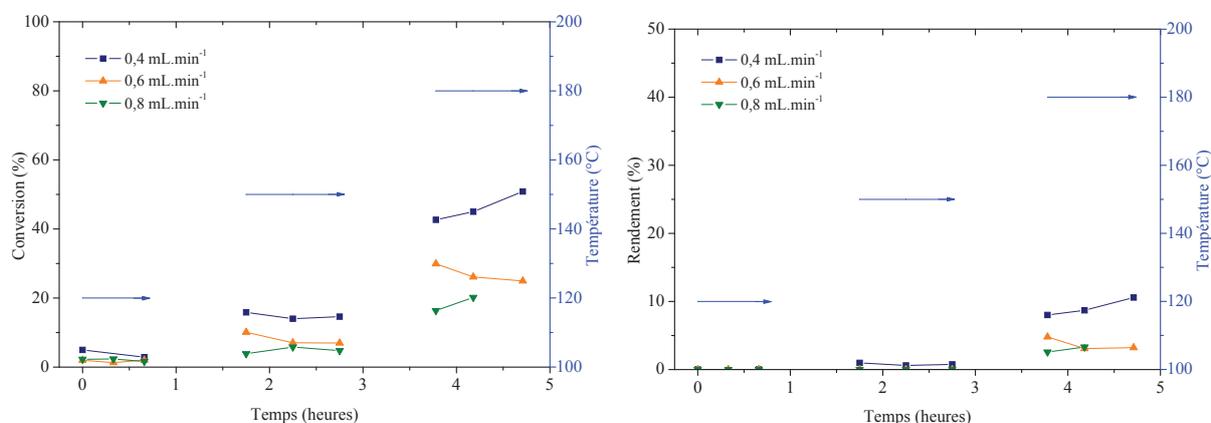


FIGURE 4.1 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du débit et de la température. *Conditions* : sans catalyseur, 100 %eau, 1 %pds xylose

Dans ces conditions et sans catalyseur solide acide, les réactions homogènes sont mises en évidence. En effet, ces résultats permettent de souligner l'influence de l'eau surchauffée en tant que milieu solvant réactif. Pour un débit de 0,4 mL.min⁻¹, la conversion du xylose peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50 % à 180°C alors qu'à température plus modérée (150°C et 120°C), elle n'est que de 15 et 5 % respectivement. Le rendement en furfural quant à lui reste très limité jusqu'à 150°C (inférieur à 2 %) et atteint 10 % quand la température est de 180°C. Quand des

débits supérieurs sont appliqués ($0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), la conversion et le rendement diminuent pour atteindre 18 % et 3 % respectivement à 180°C .

Le but de cette première partie est d'étudier les performances catalytiques de solides acides pour la déshydratation du xylose en furfural en réacteur continu. Pour que cette étude soit optimale et que des réactions parallèles homogènes ne viennent pas rendre difficile l'interprétation des résultats, le choix des conditions expérimentales est fait de telle sorte que la contribution de la catalyse homogène soit minimale. L'eau surchauffée à 180°C agissant comme un milieu promoteur de la déshydratation, la température de réaction sera fixée à 150°C , 120°C apparaissant comme trop basse pour l'obtention d'une quelconque activité.

En outre, le débit volumique agit également sur la contribution de la catalyse homogène. En effet un débit faible de $0,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ engendre une conversion de 50 % à 180°C . En augmentant le débit à $0,6$ et $0,8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la conversion du xylose due à l'eau surchauffée diminue respectivement jusqu'à 25 et 18%. Des tendances similaires sont observées quand la température est abaissée à 150°C : la conversion est alors inférieure à 20 % et ce, même pour le débit le plus faible. Un débit intermédiaire de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ est donc choisi pour la suite de l'étude.

Ces premiers tests catalytiques en réacteur continu permettent donc de fixer les conditions réactionnelles adéquates pour l'étude de la contribution des catalyseurs hétérogènes acides tout en limitant celle de la catalyse homogène. Ces conditions standards retenues sont une température de 150°C et un débit volumique pour la solution de xylose de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Dans ces conditions, une contribution minimale du milieu liquide menant à une conversion du xylose de 9 % est néanmoins à prendre en considération, le rendement en furfural étant quasi nul.

4.2.1.2 Influence de la nature du pentose

Les tests catalytiques en réacteur fermé ont été réalisés avec du L-xylose. Afin de vérifier l'influence de la nature du substrat, des tests ont été réalisés en réacteur continu avec des pentoses différents : le D-xylose et le D-arabinose en plus du L-xylose, tous plus ou moins présents dans les hémicelluloses suivant leurs origines. La formule développée de ces trois pentoses est présentée dans la Figure 4.2.

La conversion des sucres et le rendement en furfural correspondant sont présentés dans la Figure 4.3. Les tests ont été réalisés sans catalyseur hétérogène, à 150 et à 180°C , la conversion du sucre et le rendement en furfural étant trop faibles à ce débit à basse température.

D'après les résultats de ces tests catalytiques, la structure du pentose influe peu sur sa

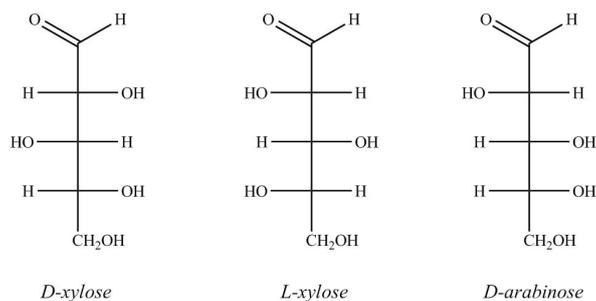
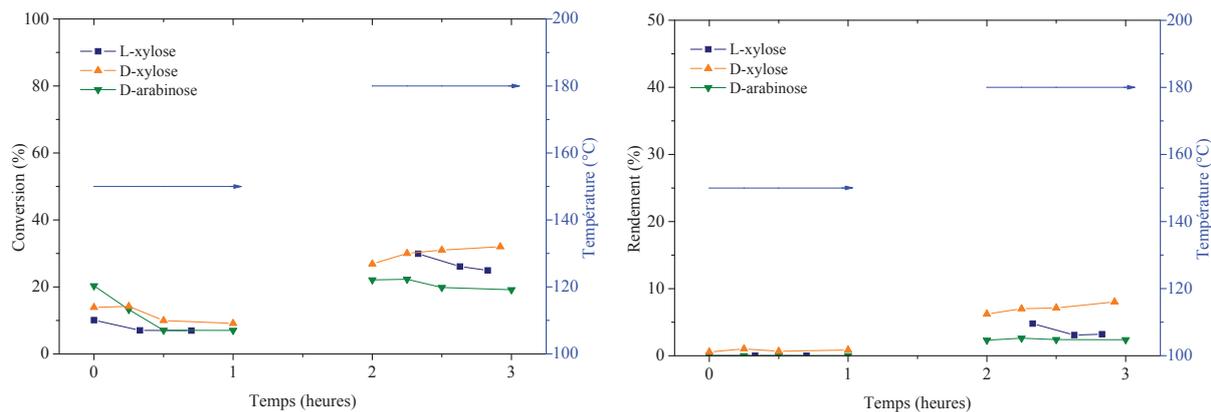


FIGURE 4.2 – Projection de Fischer des trois pentoses étudiés


 FIGURE 4.3 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du pentose.
 Conditions : sans catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds pentose

conversion et sur le rendement en furfural. A 150°C, aucune différence n'est observée et une conversion de 10 % est atteinte quel que soit le sucre utilisé et le rendement en furfural est inférieur à 2 %. A 180°C, la conversion du D-xylose est d'environ de 5 % supérieure à celle du L-xylose, et le même écart est observé avec l'arabinose. La différence entre les rendements en furfural est du même ordre. En conclusion, les différences de réactivité entre les trois pentoses restent limités mais l'ordre suivant apparaît : D-xylose > L-xylose > D-arabinose.

La suite de l'étude sera réalisée avec le L-xylose, par souci de concordance avec celle en réacteur fermé.

4.2.2 Étude de différents catalyseurs hétérogènes acides

Suite au travail réalisé en réacteur fermé, seuls les catalyseurs les plus stables en milieu aqueux et en milieu acide acétique ont été sélectionnés pour l'étude en réacteur à lit fixe.

L'hydroxyde de niobium mais aussi l'argile K10 font partie de ceux retenus. La zircone tungstée était relativement stable (lixivation à hauteur de 2 % du tungstène) mais ce solide menait à une sélectivité en furfural très faible (23 % après 6 heures de réaction à 150°C) et n'a donc pas

été sélectionné. Les zéolithes sont étudiées uniquement en milieu purement aqueux, leur dissolution étant trop importante en présence d'acide acétique. L'Amberlyst 70, un catalyseur solide de Brønsted a été choisi pour cette étude en réacteur continu en tant que référence. Le sel de césium en est écarté suite à sa faible sélectivité en furfural (8 %) obtenue en réacteur fermé.

Pour cette étude en milieu aqueux, les tests catalytiques seront réalisés dans les conditions standards choisies (150°C , $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Néanmoins, le temps de contact¹ du pentose sur le lit catalytique sera varié en travaillant à débit de réactif constant et avec une masse de solide croissante.

4.2.2.1 Amberlyst 70

L'Amberlyst 70 est un catalyseur solide acide se présentant sous forme de particules sphériques (diamètre = $0,5 \text{ mm}$), commercialisé par l'entreprise Dow Chemical. C'est une résine polymérique macroporeuse et sulfonée, stable jusqu'à 190°C et caractérisée par une concentration en sites acides supérieure à $0,9 \text{ eq}\cdot\text{L}^{-1}$, une surface spécifique de $36 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et un diamètre de pores de 22 nm [7].

La conversion du xylose et le rendement en furfural obtenus avec l'Amberlyst 70 et en fonction de la masse de catalyseur sont présentés dans la Figure 4.4.

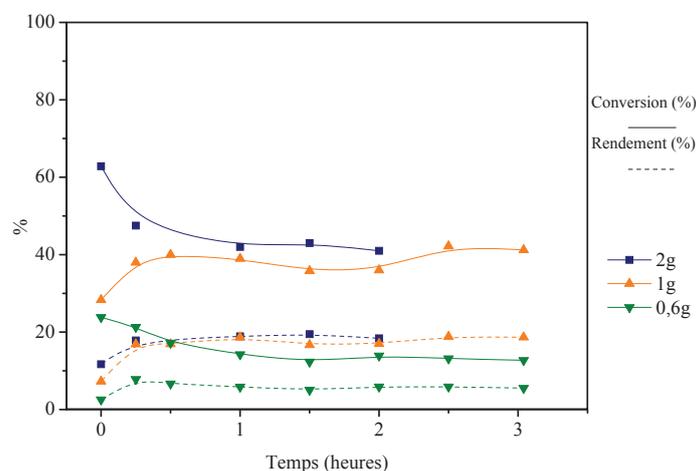


FIGURE 4.4 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse d'Amberlyst 70. *Conditions* : 150°C , $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 % eau, 1 %pds xylose

Sur ce graphe, l'augmentation attendue de la conversion du xylose avec la masse de catalyseur introduite dans le réacteur, est claire quand la masse de catalyseur passe de $0,6\text{g}$ à 1 g . Le rendement en furfural suit la même tendance. Néanmoins, ce dernier semble atteindre un palier

1. Ce temps de contact est défini comme étant égal à la masse de catalyseur (g) divisée par le débit massique de xylose ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$). Il est exprimé en $\text{h}\cdot\text{g}_{\text{catalyseur}}\cdot\text{g}_{\text{xylose}}^{-1}$.

de 20 %. En effet, quand la masse de catalyseur est doublée de 1 à 2g, la conversion du xylose et le rendement en furfural se stabilisent aux même ordre de grandeur. Ce phénomène s'explique difficilement si ce n'est par une désactivation du catalyseur puisque les conversions initiales tendent à évoluer logiquement avec la masse de catalyseur impliquée.

4.2.2.2 Hydroxyde de niobium

Les mêmes tests sont réalisés avec l'hydroxyde de niobium, le catalyseur le plus stable et le plus performant en réacteur fermé conduisant aux résultats suivants : une conversion du xylose de 50 % et un rendement en furfural de 21 % après 6 heures de réaction à 150°C. Les résultats en fonction de la masse de catalyseur pour ce catalyseur sont présentés dans la Figure 4.5.

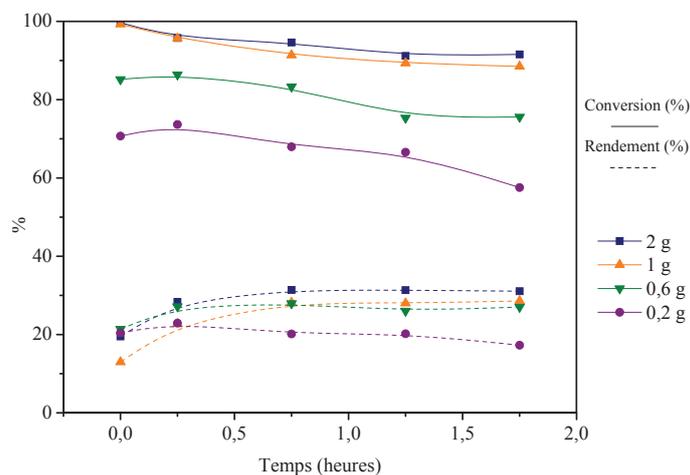


FIGURE 4.5 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse de NbOH.
Conditions : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

Pour une masse de catalyseur introduite égale à 0,2 g, une conversion initiale du xylose de 70 % est atteinte, puis une légère désactivation du catalyseur au cours du temps est observée, la conversion du xylose diminuant de 70 à 60 % après deux heures de réaction. Cette baisse de l'activité catalytique est peut-être due à un empoisonnement du solide acide, mais néanmoins, elle ne se répercute pas sur le rendement en furfural qui reste stable à 20 %.

L'augmentation de la masse de catalyseur conduit à une augmentation de la conversion qui devient totale pour une masse de 1 g de catalyseur mais le rendement en furfural ne dépasse pas 30 %. Cela montre que l'hydroxyde de niobium est un catalyseur plus actif que ceux étudiés précédemment. Même pour une masse de catalyseur plus faible introduite dans le réacteur égale à 0,2 g, une conversion initiale du xylose de 70 % est atteinte.

4.2.2.3 Argile K10

L'argile K10 ne menait pas aux meilleurs résultats (12 % de conversion pour 7 % de rendement en furfural) après 6 heures de réaction en réacteur fermé, mais c'est un solide relativement stable dans le milieu réactionnel. Les résultats en rapport avec ce matériau sont regroupés dans la Figure 4.6.

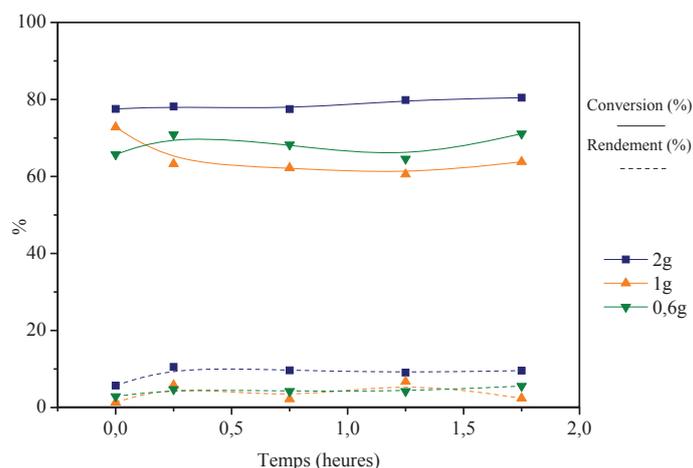


FIGURE 4.6 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse d'argile K10. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

Contrairement à ce qui était attendu, l'argile K10 se révèle très active dans la transformation du xylose, avec des conversions supérieures à 60 %. Par contre le rendement en furfural reste limité à 10 %. De plus, la conversion n'évolue pas logiquement avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Ce solide est donc très peu sélectif en furfural. Ces résultats sont inattendus par rapport à ceux obtenus en réacteur fermé où la conversion était limitée à 12 % après 6 heures de réaction à 150°C et où la sélectivité en furfural atteignait 41 %.

4.2.2.4 Zéolithes

Les deux zéolithes HY et la zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 40) sont également étudiées. La zéolithe ZSM-5 (Si/Al = 500) est écartée de l'étude du fait de la dissolution importante en milieu aqueux de l'aluminium (40 %). Les résultats en fonction de la masse de catalyseur introduite sont présentés dans la Figure 4.7.

Sur ces graphes, la diminution de l'activité des zéolithes en fonction du temps est notable et probablement due à une lixiviation d'espèces actives liée à la perte d'aluminium et de silicium et/ou à un empoisonnement des sites actifs des catalyseurs. Ces résultats qui montrent la désactivation des zéolithes sont en accord avec ceux de l'analyse élémentaire obtenus en réacteur fermé

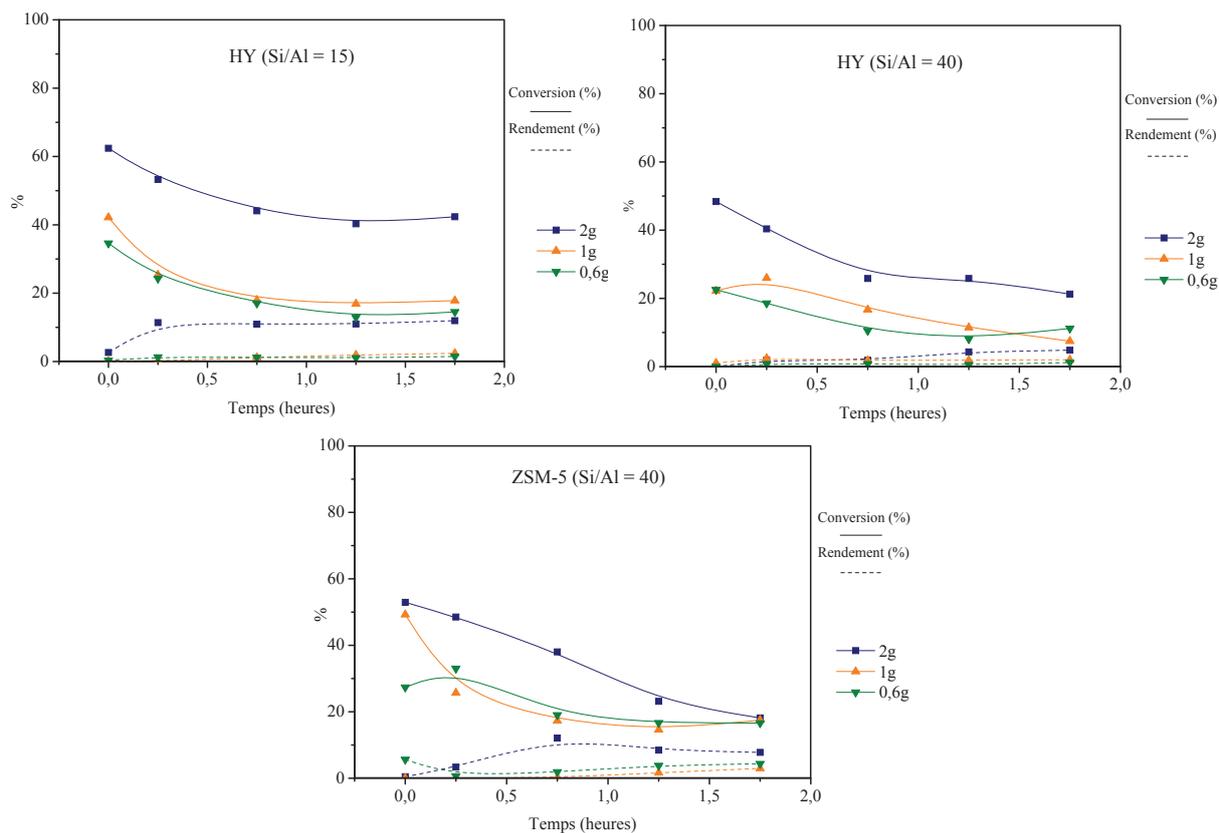


FIGURE 4.7 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse de zéolithes. *Conditions* : 150°C , $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 % eau, 1 %pds xylose

qui ont permis d'évaluer la lixiviation de l'aluminium et du silicium en milieu aqueux dans ces conditions de température. En effet, dès la mise en contact du catalyseur zéolithique avec le milieu réactionnel, des espèces aluminium et silicium seraient solubilisées, diminuant les propriétés catalytiques de ces solides. Cependant, une stabilisation au cours du temps des propriétés catalytiques de la zéolithe HY - de rapport Si/Al = 15 en particulier - est observée, ce qui tendrait à montrer que le phénomène de lixiviation s'atténue au cours du temps. L'effet bénéfique de ces espèces qui avait pu être proposé en présence d'acide acétique en fournissant des sites acides de Lewis dans le milieu et promouvant ainsi la conversion du xylose et le rendement en furfural ne sont plus valables ici, le réacteur étant un système ouvert.

Le rapport Si/Al des zéolithes HY ainsi que le type de matériau - HY ou ZSM-5 - semble avoir peu d'influence sur les résultats des tests catalytiques puisqu'un rendement en furfural limité et stabilisé est atteint dans tous les cas (de 5 à 12 %). Dans les autres cas, il est inférieur à 5 %. De manière générale et par rapport aux résultats obtenus en réacteur fermé, la diminution de la conversion du xylose en réacteur continu peut s'expliquer par l'évacuation des espèces actives lixiviées qui entreraient en jeu pour la transformation du pentose en furfural en réacteur fermé.

4.2.3 Discussion

Afin de pouvoir comparer les différents résultats des tests catalytiques entre eux, la sélectivité en furfural est reportée en fonction de la conversion du xylose pour chaque catalyseur étudié (Figure 4.8). Il a été tenté de faire varier la conversion en augmentant progressivement la masse de catalyseur introduite dans le réacteur. Les calculs sont effectués sur les deuxièmes points des courbes obtenues pour s'affranchir des erreurs induites par la mise en régime du réacteur, même s'ils ne correspondent pas exactement aux valeurs initiales de réaction pour les catalyseurs qui se désactivent.

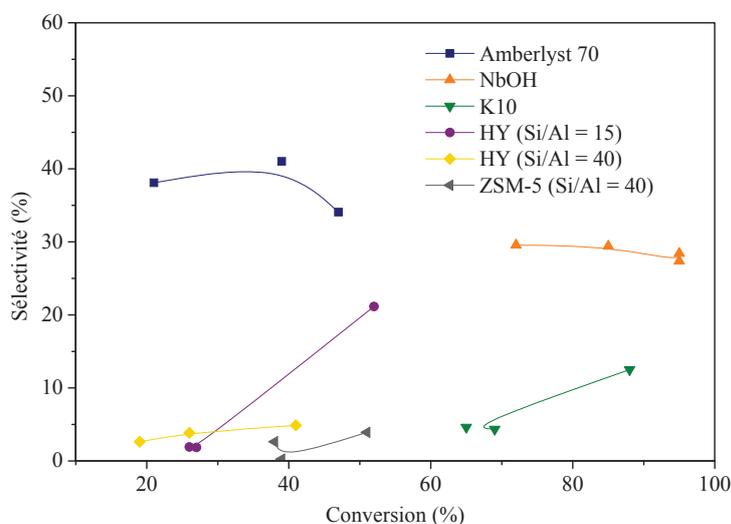


FIGURE 4.8 – Sélectivité en furfural en fonction de la conversion du xylose, influence de la nature du catalyseur. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

Globalement, ces catalyseurs sont peu efficaces pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural à 150°C en milieu aqueux, la sélectivité restant peu élevée même à basse conversion. Il a été observé pour certains catalyseurs que la sélectivité en furfural tend à augmenter avec la conversion, ce qui suggérerait que le furfural n'est pas le produit primaire de la réaction.

L'Amberlyst 70, acide de Brønsted à base de groupements sulfonés est de loin le catalyseur le plus efficace pour déshydrater le xylose en furfural, les sélectivités en furfural obtenues étant de l'ordre de 40 % pour une conversion du xylose inférieure à 50 %. Toutefois, ces résultats ne sont pas cohérents avec ceux obtenus pour l'hétéropolyacide Cs₂HPW₁₂O₄₀, autre solide acide fort exclusivement de Brønsted. Celui-ci s'était distingué en réacteur fermé avec un rendement en furfural limité à 3 % alors qu'il était menait à une conversion du xylose de 35 % après 6 heures de réaction à 150°C. L'hydrophobicité de l'Amberlyst 70 apportée par sa matrice carbonée est peut être le paramètre qui explique cette différence de comportement. Cependant, cette comparaison

est délicate à cause des conditions de mise en oeuvre différentes de chacun des réacteurs.

Les trois zéolithes, HY (Si/Al = 40), HY (Si/Al = 15) et ZSM-5 (Si/Al = 40) sont largement moins performantes que l'Amberlyst 70. En effet, si la conversion du xylose peut atteindre 50 % environ en début de réaction, la sélectivité en furfural est très limitée et inférieure à 5 %. L'argile K10 se situe dans le même schéma, la sélectivité en furfural étant de l'ordre de 10 %, même si la conversion du xylose est d'environ 70 %. Finalement, le comportement de ces matériaux zéolithiques est difficilement exploitable suite à leur désactivation évidente et rapide en réacteur continu. Enfin, en présence d'hydroxyde de niobium, l'évolution de la sélectivité en furfural en fonction de la conversion du xylose n'apparaît pas clairement et semble plutôt stabilisée à 30 %.

D'une manière générale, en réacteur à lit fixe, tous ces catalyseurs ne reproduisent pas des performances directement comparables à celles obtenues en réacteur fermé. En effet, si l'hydroxyde de niobium menait à un rendement de 20 % en furfural après 6 heures de réaction à 150°C en milieu aqueux, en réacteur continu ce rendement est augmenté de 10 % pour un temps de contact comparable, mais à conversion totale du xylose. La différence de performance est particulièrement marquée pour l'argile K10, pour laquelle une conversion du xylose limitée à 10 % était observée en réacteur fermé après 6 heures de réaction à 150°C, alors qu'avec un lit fixe, elle atteint environ 80 % avec un temps de contact de 5,6 heures à 150°C.

La sélectivité en furfural obtenue pour tous ces catalyseurs ne dépasse pas 40 % (maximum atteint avec l'Amberlyst 70 à conversion inférieure à 50 %). La proportion en produits secondaires formés est donc très importante et des analyses du carbone organique totales (COT) ont été réalisées pour calculer le bilan carbone des ces transformations. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 4.1.

TABLE 4.1 – Bilan matière (%) après réaction avec NbOH et K10. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

Catalyseur	Masse (g)	Bilan matière (%)
NbOH	0,6	96
	1	97
	2	97
K10	0,6	99
	1	85
	2	84

Concernant l'hydroxyde de niobium, aucun manque au bilan carbone n'est observé, celui-ci

atteignant plus de 96 %, sans influence de la masse de catalyseur introduite dans le réacteur. Par contre, pour l'argile K10 ce bilan matière diminue légèrement avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Pour une masse de 0,6 g de solide, aucune perte de carbone en phase liquide n'est remarquée, mais pour des masses plus importantes une perte de 15 % en carbone est à noter. Suite aux observations faites après l'étude en réacteur fermé, il serait légitime de penser que cette perte est en partie due à la formation d'humines qui seraient retenues à la surface du catalyseur une fois formées. Cependant, l'analyse ATG du solide récupéré en fin de réaction (Figure 4.9) ne montre pas la présence importante de tels composés : un rendement en humines insolubles de 0,4 % est calculé sur le catalyseur en fin de réaction avec de 2 g de catalyseur. Pour rappel dans le troisième chapitre concernant l'étude en réacteur fermé, des rendements en humines de l'ordre de 4 % étaient calculés suite à l'analyse thermogravimétrique réalisée sur le solide récupéré en fin de réaction.

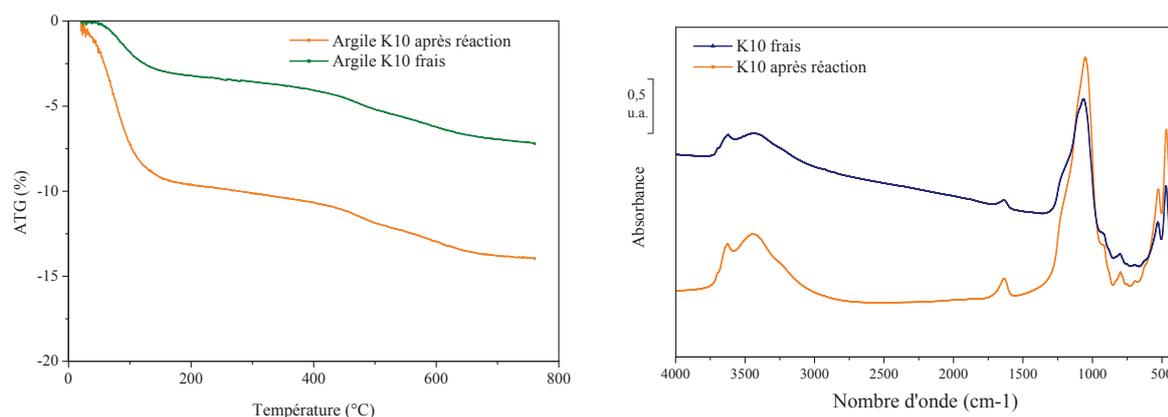


FIGURE 4.9 – Caractérisation de l'argile K10 après réaction : analyse ATG (gauche) et spectroscopie infrarouge (droite) *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose, 2 g catalyseur

Le spectre infrarouge du solide récupéré en fin de réaction ne présente pas les bandes caractéristiques de dépôts organiques, comme celles caractéristiques des vibrations C=O à 1716 cm⁻¹ et celles des vibrations ν C=C à 1612 cm⁻¹. Ainsi, si des composés de type humines insolubles sont formés au cours de la réaction, ils ne sont pas retenus à la surface du catalyseur lorsque ce dernier est mis en œuvre en réacteur continu. Toutefois, ces résultats n'excluent pas leur formation.

Les analyses HPLC réalisées sur une colonne acides/RID en complément de celles menées pour déterminer conversion du xylose et rendement en furfural montrent de nombreux autres produits secondaires, semblables à ceux déjà identifiés en réacteur fermé. Le chromatogramme de l'analyse des produits liquides obtenus après réaction avec 1 g d'argile K10 à 150°C est présenté

dans la Figure 4.10 où la liste des produits identifiés est inscrite.

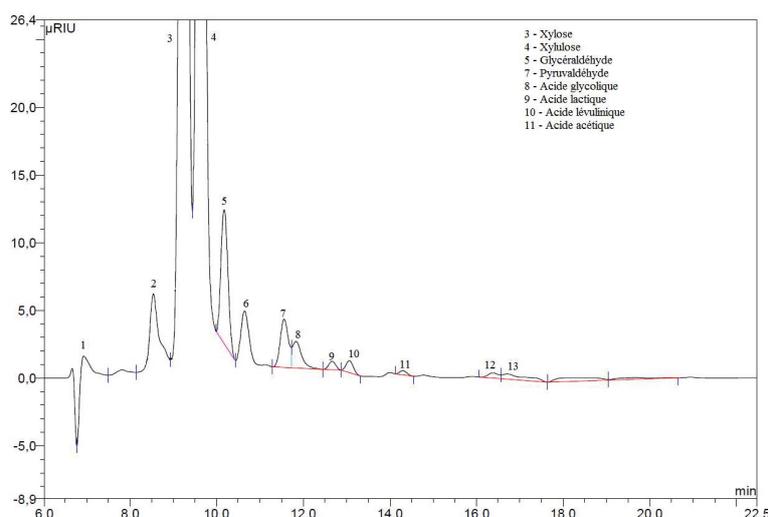


FIGURE 4.10 – Agrandissement du chromatogramme de l’analyse HPLC (Dionex, colonne acide/RID) après réaction avec K10. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose, 1 g catalyseur

Il faut noter la présence en grande quantité de xylulose (pic n°4 sur le chromatogramme). Le xylulose est issu de l’isomérisation du xylose par des sites acides de Lewis (ou basiques). L’absence de sites acides de Brønsted en nombre et/ou en force suffisant dans le milieu pourrait être un frein à la production de furfural sur ce catalyseur, d’où la présence de cet isomère du xylose en grande quantité.

En se basant sur la Figure 4.8, il faut noter que la sélectivité en furfural des catalyseurs étudiés augmente en symbiose avec la conversion du xylose, et donc avec le temps de contact pour la majorité des catalyseurs. Ce comportement est en bon accord avec la formation de xylulose comme produit primaire de la réaction.

4.2.4 Conclusions partielles

Pour conclure, les vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ont été calculées pour chaque catalyseur et pour des temps de contacts courts (1,7 h.g.g⁻¹). Concernant l’hydroxyde de niobium, le temps de contact égal à 0,5 h.g.g⁻¹ (correspondant à 0,2 g de catalyseur introduit dans le réacteur) a été choisi afin de se placer dans des conditions telles que la conversion du xylose soit inférieure à 70 % dans le cas des catalyseurs les plus actifs, et s’affranchir ainsi des éventuels soucis de limitation diffusionnelle. Pour ces valeurs, l’analyse COT permettant des bilans matières de l’ordre de 90 %, tout ce qui n’a pas été transformé en furfural est considéré comme produit secondaire, aussi bien solide que liquide. Les résultats sont

regroupés dans la Figure 4.11.

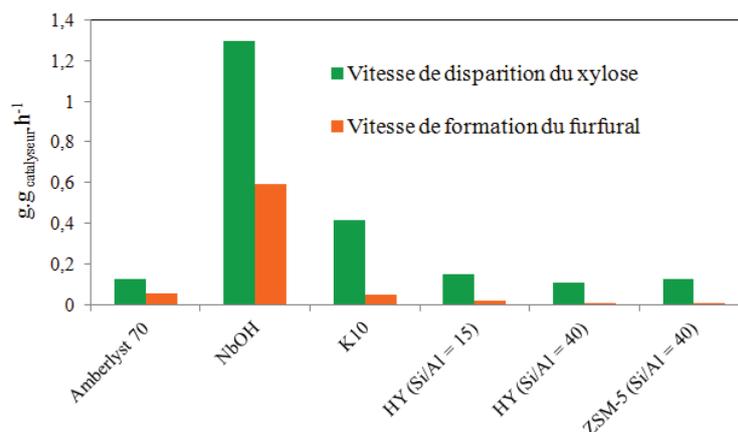


FIGURE 4.11 – Vitesses de formation du furfural et de disparition du xylose ($g_{produit} \cdot g_{catalyseur} \cdot h^{-1}$), Influence du catalyseur. *Conditions* : $150^{\circ}C$, $0,6 mL \cdot min^{-1}$, $0,6 g$ catalyseur ($0,2 g$ pour NbOH), 100% eau, 1% pds xylose

Excepté pour l'Amberlyst 70 et NbOH où cette remarque est moins flagrante, la formation des produits secondaires est largement favorisée par rapport à celle du furfural. En effet, dans le cas des zéolithes et de l'argile K10, la vitesse de disparition du xylose est plus de 8 fois supérieure à la vitesse de formation du furfural. Dans le cas de l'hydroxyde de niobium et de l'Amberlyst 70, elle dépasse celle du furfural d'un facteur 2.

Au vu de ces résultats, pas de lien évident n'a pu être établi entre les propriétés acides des solides et les rendements en furfural obtenus.

Dans ce sens, si les zéolithes sont écartées de l'étude du fait de leur lixiviation importante, les résultats recourent les observations de la littérature. En effet, l'Amberlyst 70, acide solide exclusivement de Brønsted permet de réaliser assez sélectivement la déshydratation du xylose en furfural mais s'avère relativement peu active par rapport aux deux autres catalyseurs oxydes acides actifs pour convertir le xylose - l'hydroxyde de niobium et l'argile K10 - qui conduisent respectivement à des vitesses de disparition du xylose de 4 et 10 fois plus élevées possèdent une acidité majoritairement de Lewis. Le rapport sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis est égal à 0,17 pour NbOH et 0,10 pour K10, la force des sites de NbOH étant supérieure à celle des sites de la K10. Au contact de ces deux matériaux, la vitesse de disparition du xylose est élevée mais la sélectivité en furfural est limitée (30 % pour NbOH, 6 % pour l'argile). Ces résultats suggèrent que l'acidité de Lewis de ces matériaux permettrait donc préférentiellement la formation du xylulose (détecté en quantité importante dans le cas de l'argile) alors que l'acidité de Brønsted (cas de l'Amberlyst 70) pourrait permettre la formation directe du furfural, plus

exigente.

4.3 Milieu acide acétique (20 %pds), catalyseur hétérogène

En réacteur fermé, une solution aqueuse d'acide acétique concentrée à 20 %pds s'est révélée bénéfique sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural, et un effet de synergie a été observé entre le catalyseur hétérogène et l'acide homogène. Ce milieu sera donc également étudié en réacteur continu. Cependant, les matériaux zéolithiques se sont avérés peu stables dans ce milieu acide carboxylique, une lixiviation de 75 % de l'aluminium pouvant être atteinte (cas particulier de la zéolithe ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 500$)). Suite à cette observation, seuls l'hydroxyde de niobium et l'argile K10 étudiés précédemment feront l'objet d'une étude approfondie en réacteur continu. En effet ces deux solides sont relativement stables dans ce milieu, et présentent un potentiel pour la déshydratation du xylose en furfural. L'Amberlyst 70 sera également étudiée, cet acide de Brønsted s'étant révélé le plus sélectif pour déshydrater le xylose en furfural en milieu 100 % aqueux en réacteur continu.

4.3.1 Études préliminaires en absence de catalyseur hétérogène

4.3.1.1 Influence du débit et de la température

Tout d'abord des tests à blanc en milieu purement homogène sont réalisés afin d'évaluer la contribution de ce milieu 20 %pds acide acétique sans catalyseur hétérogène, et de vérifier l'influence de la température et du débit dans ce solvant. Les résultats de la conversion du xylose et du rendement en furfural dans ces conditions sont présentés dans la Figure 4.12.

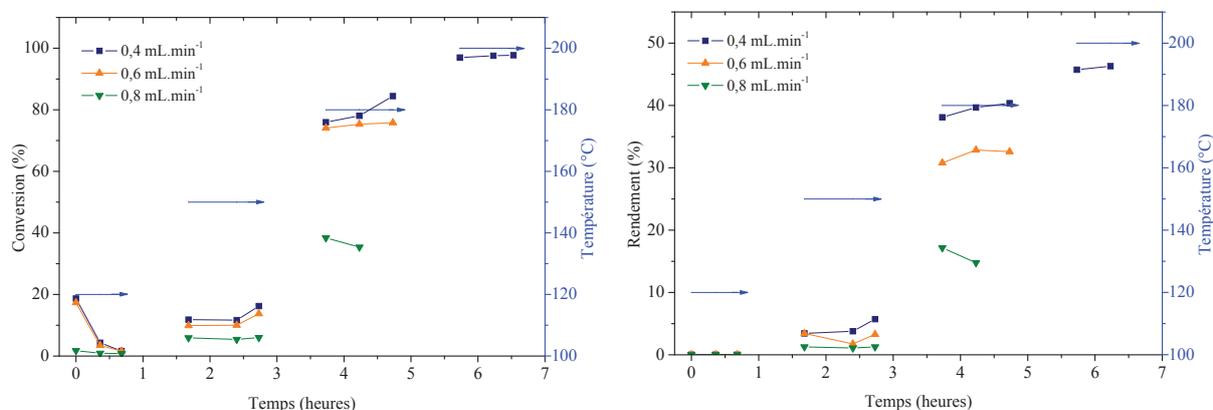


FIGURE 4.12 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du débit et de la température. *Conditions* : sans catalyseur, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

A 120°C, l'acide acétique n'a pas d'effet sur la conversion du xylose et les rendements en furfural sont très limités. C'est seulement quand la barrière des 150°C est franchie que le milieu semble promouvoir la réaction. A cette température, la conversion est identique à celle obtenue en milieu aqueux (inférieure à 20 %) quel que soit le débit utilisé. Cependant alors que le rendement en furfural était nul sans acide homogène, il atteint ici 5 à 8 % selon le débit de la solution de xylose. C'est à température plus élevée - à partir de 180°C - que le milieu acide acétique influence grandement le déroulement de la réaction. En effet, au débit le plus haut et égal à 0,8 mL.min⁻¹, la conversion du xylose est de 40 % alors qu'aux débits plus faibles de 0,6 et 0,4 mL.min⁻¹, elle atteint respectivement 70 et 80 % environ, plus du double de celle obtenue en milieu aqueux. Le rendement en furfural suit la même tendance pour atteindre la valeur maximale de 38 % avec un débit relativement faible de 0,4 mL.min⁻¹. La solution aqueuse d'acide acétique concentrée à 20 %pds est donc très réactive à 180°C. Il faut noter que ces résultats en milieu purement homogène en réacteur continu sont similaires à ceux obtenus en réacteur fermé à 180°C après 6 heures de réaction. A 200°C, une conversion totale du xylose est atteinte et le rendement en furfural est de l'ordre de 45 %.

En choisissant de travailler à une température de 150°C avec un débit de 0,6 mL.min⁻¹, les réactions homogènes induites par le milieu acide acétique sont donc limitées et une conversion du xylose de 13 % et un rendement en furfural de l'ordre de 8 % sont à prendre en compte comme base de comparaison. Les conditions standards choisies pour les deux milieux - purement aqueux et 20 %pds acide acétique - sont donc identiques.

4.3.1.2 Influence de la nature du pentose

Par analogie au milieu aqueux, l'influence de la nature du pentose utilisé a été étudiée. Les résultats incluant le L-xylose, le D-xylose et le D-arabinose sont présentés dans la Figure 4.13.

Comme en milieu aqueux, à 150°C, la nature du pentose utilisé a peu d'influence sur sa conversion et sur le rendement en furfural obtenu. Une différence de ± 10 % est observée concernant la conversion du sucre et le rendement en furfural est de l'ordre de 5 %. Par contre, à 180°C la différence entre les trois substrats est plus marquée. Si en milieu purement aqueux, le D-xylose mène aux meilleurs résultats, ici, en présence d'acide acétique c'est le L-xylose qui conduit à la conversion et au rendement les plus élevés (70 % et 35 % respectivement). La réactivité de l'arabinose est moindre, sa conversion n'étant que de l'ordre de 40 % pour un rendement de 20 %, et le D-xylose se situe entre les deux (60 % de conversion pour 25 % de rendement en furfural).

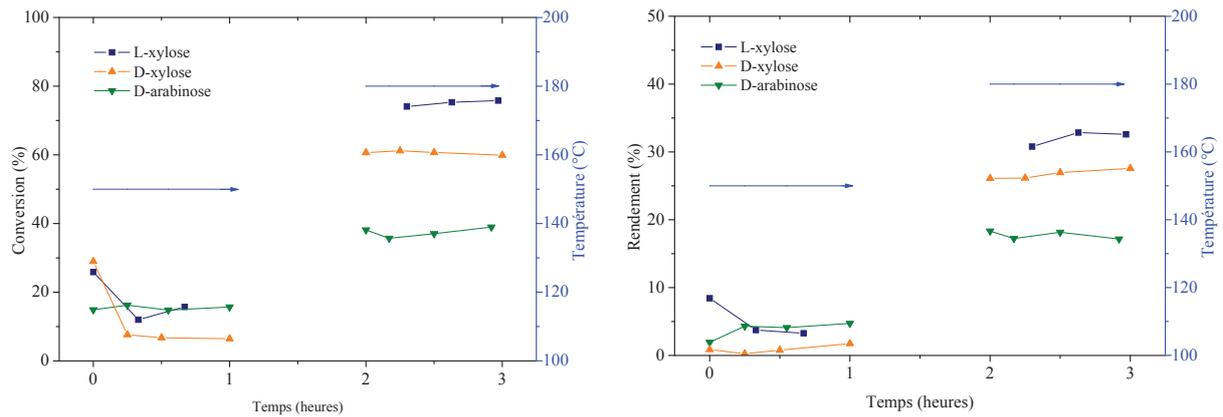


FIGURE 4.13 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du pentose.
 Conditions : sans catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds pentose

4.3.2 Étude de différents catalyseurs hétérogènes acides

4.3.2.1 Amberlyst 70

Parmi la gamme de catalyseurs étudiés précédemment, l'Amberlyst 70 est le catalyseur solide acide de Brønsted menant à la déshydratation du xylose en furfural de manière la plus sélective en milieu aqueux. Les résultats en présence d'acide acétique aqueux (20 %pds) sont présentés dans la Figure 4.14 et montrent l'influence de la masse du catalyseur dans les conditions standards.

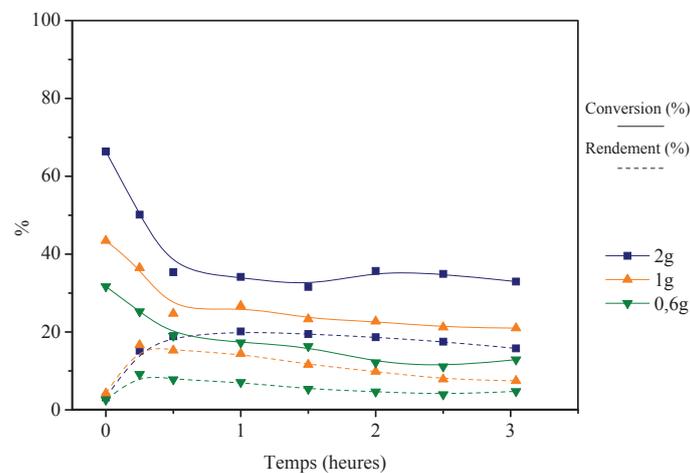


FIGURE 4.14 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse d'Amberlyst 70. Conditions : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

D'une manière générale, la conversion du xylose en présence d'Amberlyst 70 ne semble pas être fonction de la présence d'acide acétique dans le milieu réactionnel. Par rapport au milieu aqueux, les mêmes niveaux de conversion initiale sont observés. Une désactivation initiale du matériau est visible sur les premiers points de la réaction et ce, quelle que soit la masse de catalyseur introduite dans la réacteur : une diminution de la conversion de l'ordre de 20 % est

observée. Après la désactivation initiale du solide, la conversion tend à se stabiliser autour de 35 % pour le temps de contact le plus long (5,6 h.g.g⁻¹) et de 15 % pour le plus court (1,7 h.g.g⁻¹), ce qui représente une diminution de 5 % par rapport au milieu purement aqueux. Le rendement en furfural atteint la valeur maximale de 20 % qui est obtenue pour un temps de contact de 5,6 h.g.g⁻¹ et la valeur minimale de 4 % pour un temps de 1,7 h.g.g⁻¹. En d'autres termes la sélectivité en furfural, de l'ordre de 40 %, ne varie pas dans cette gamme de conversion, ce qui est un résultat similaire à ceux obtenus en milieu aqueux.

4.3.2.2 Hydroxyde de niobium

Les tests catalytiques en milieu acide acétique aqueux (20 %pds) concernant l'hydroxyde de niobium en fonction de la masse de solide sont présentés dans la Figure 4.15.

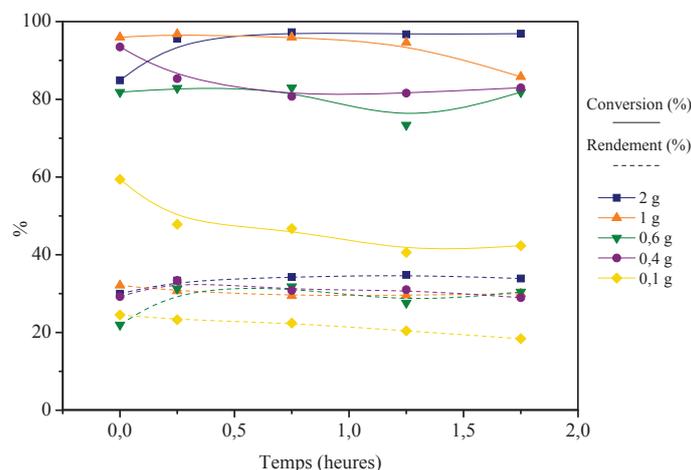


FIGURE 4.15 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse de NbOH.

Conditions : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

Dans l'acide acétique et en présence d'hydroxyde de niobium, très peu de différences sont observées concernant la conversion du xylose et le rendement en furfural en comparaison avec le milieu purement aqueux. En effet, dès l'emploi de 0,4 g de catalyseur, la conversion est de l'ordre de 85 %, trop élevée pour observer un réel impact de la masse du catalyseur sur la réaction. Le rendement en furfural est similaire à celui déjà obtenu en milieu aqueux. A noter qu'en milieu purement aqueux, ces performances sont obtenues en présence d'une quantité plus élevée de catalyseur, 0,6 g au lieu de 0,4 g. Bien que peu significative, une légère amélioration de l'ordre de 2 % sur le rendement en furfural peut toutefois être notée. Il faut largement diminuer la masse de catalyseur introduite dans le réacteur - jusqu'à obtenir un temps de contact de 0,3 h.g.g⁻¹ (0,1 g) - pour observer une diminution de la conversion. En effet, à ce temps de contact là, moins

de 50 % du xylose est converti et un rendement en furfural d'environ 20 % est atteint.

4.3.2.3 Argile K10

Le dernier catalyseur solide a être testé en réacteur continu en présence d'une solution aqueuse d'acide acétique (20 %pds) et avec une masse variable est l'argile K10 (Figure 4.16).

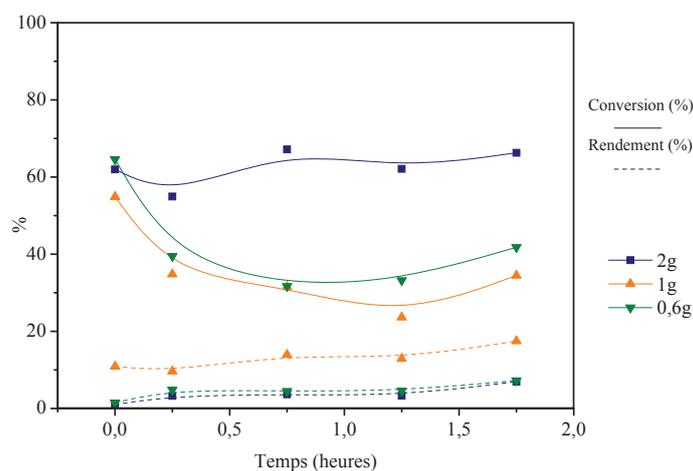


FIGURE 4.16 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la masse d'argile K10. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

L'argile K10 mène ici encore à des résultats surprenants. En effet, à temps de contact court (1,7 et 2,8 h.g.g⁻¹), une forte désactivation initiale du matériau est visible, la conversion du xylose diminuant de plus de 20 %. Cette baisse d'efficacité du catalyseur pourrait être imputée à une lixiviation du matériau, 3 % de l'aluminium et 15 % du silicium étant détectés en solution après réaction en réacteur fermé. Un empoisonnement des sites actifs du solide pourrait aussi contribuer à cette désactivation. Un rendement en furfural de 15 % est atteint au maximum avec cette argile K10, alors que le rendement atteignait 30 % en présence d'acide acétique en réacteur fermé à 150°C après 6 heures de réaction. De plus, l'effet de synergie qui avait pu être observé lors des précédents tests en réacteur fermé ne se retrouve pas ici, la conversion du xylose étant inférieure en présence d'acide acétique qu'en milieu purement aqueux d'au moins 20 % pour le temps de contact de 5,6 h.g.g⁻¹. Ainsi, il est juste de supposer que les espèces aluminium et silicium lixiviées, même en quantité réduite, pouvaient contribuer à cet effet de synergie en réacteur fermé. Pour les temps de contact plus courts correspondant à une masse de catalyseur de 0,6 g, la conversion du xylose est de 40 % inférieure à celle obtenue en milieu aqueux.

Au vu des spectres infrarouge et des résultats des analyses ATG réalisés sur le solide avant et après réaction présentés dans la Figure 4.17, si des humines se sont formées - expliquant

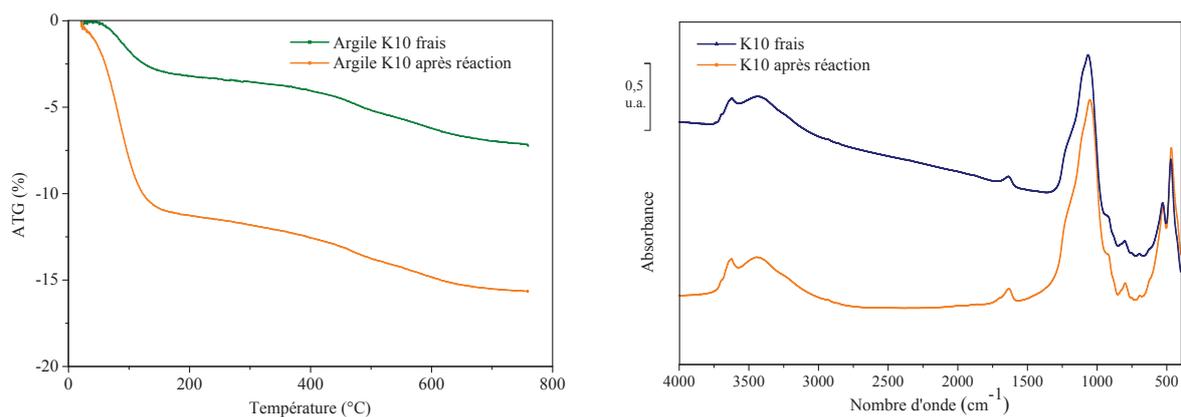


FIGURE 4.17 – Caractérisation de l'argile après réaction : analyse ATG (gauche) et spectroscopie infrarouge (droite). *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

partiellement la faible sélectivité en furfural et l'empoisonnement des sites acides du catalyseur - elles ne se sont pas adsorbées en quantité importante à la surface du catalyseur. En effet, sur le spectre infrarouge du solide après réaction, les bandes traduisant la présence des espèces organiques adsorbées ne sont pas observées. De plus, la perte de masse après réaction n'est que de 5 % supérieure à celle observée sur le solide frais (le rendement en humines solides n'est que de 0,4 %).

4.3.3 Discussion

Afin de pouvoir comparer les résultats de ces trois catalyseurs étudiés en milieu acide acétique, sur la Figure 4.18 sont représentées les sélectivités en furfural obtenues pour chaque catalyseur étudié en fonction de la conversion du xylose atteinte. Les valeurs obtenues en milieu purement aqueux sont également renseignées afin de comparer les deux milieux. Les calculs sont effectués sur les deuxièmes points des courbes obtenues pour s'affranchir des erreurs induites par la mise en régime du réacteur, même s'ils ne correspondent pas exactement aux valeurs initiales de réaction pour les catalyseurs qui se désactivent.

Globalement, il faut remarquer que les sélectivités en furfural induites par les différents catalyseurs sont indépendantes du milieu réactionnel. En effet, l'ajout d'acide acétique ne permet pas d'augmenter très significativement la sélectivité en furfural et ce, pour les trois catalyseurs étudiés. Malgré cela, les trois solides voient leur comportement légèrement modifié selon la présence ou non de l'acide homogène dans le milieu. En effet, à la différence du milieu aqueux où l'Amberlyst 70 voyait sa sélectivité en furfural très légèrement varier en fonction de la conversion du xylose et donc du temps de contact du xylose sur le catalyseur, ici, en milieu acide acétique,

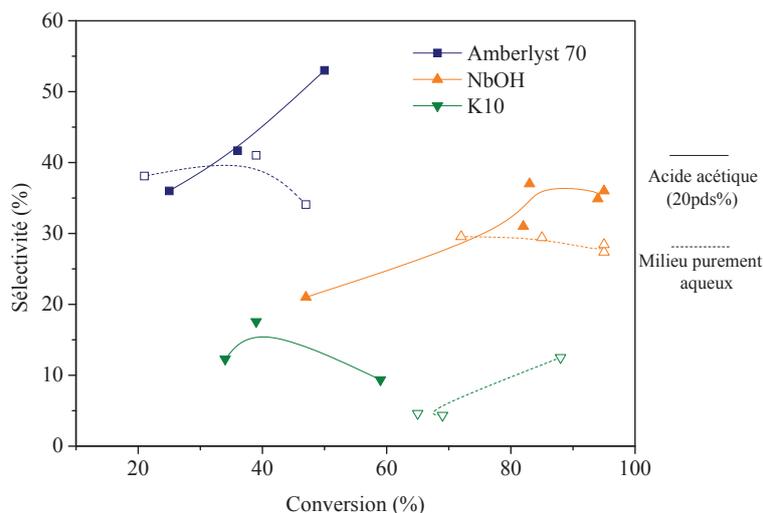


FIGURE 4.18 – Sélectivité en furfural en fonction de la conversion du xylose, influence du catalyseur. *Conditions* : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose

elle augmente en symbiose avec la conversion du xylose. Au maximum, la sélectivité en furfural atteint donc 53 % pour une conversion du xylose de 50 %. En présence de NbOH, le milieu acide acétique aqueux améliore de plus de 5 % la sélectivité en furfural. Si les temps de contacts courts sont considérés, l'augmentation de la sélectivité en furfural de concert avec la conversion en xylose est notable. Cette observation mène à la même conclusion qu'en milieu aqueux, à savoir que le furfural ne serait pas un produit primaire de la réaction. Seule l'argile K10 mène à une diminution de la conversion du xylose quand elle est associée à un acide de Brønsted homogène, et cela sans que la sélectivité en furfural en soit affectée, alors qu'un résultat inverse était attendu. En effet, l'acidité de Brønsted apportée par le milieu acide carboxylique aurait pu transformer l'intermédiaire xylulose en furfural.

Les vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural pour chaque catalyseur et dans les deux milieux réactionnels sont reportées dans la Figure 4.19. Ces vitesses sont calculées pour le temps de contact le plus court ($1,7 \text{ h} \cdot g_{\text{catalyseur}} \cdot g_{\text{xylose}}^{-1}$). Pour NbOH, elles ont été calculées pour un temps de contact de $0,3 \text{ h} \cdot g_{\text{catalyseur}} \cdot g_{\text{xylose}}^{-1}$, ce qui permet de limiter la conversion du xylose à des valeurs inférieures à 50% pour l'ensemble des catalyseurs.

De cette figure, des tendances différentes se dégagent en fonction de la nature du catalyseur. Si la vitesse de formation du furfural avec l'hydroxyde de niobium est plus importante quand celui-ci est combiné à l'acide acétique qu'à un milieu purement aqueux, ceci n'est pas vérifié pour les deux autres solides, la vitesse de formation du furfural étant inchangée. Cependant, la vitesse de disparition du xylose diminue suite à l'ajout d'acide acétique dans le milieu, la tendance à

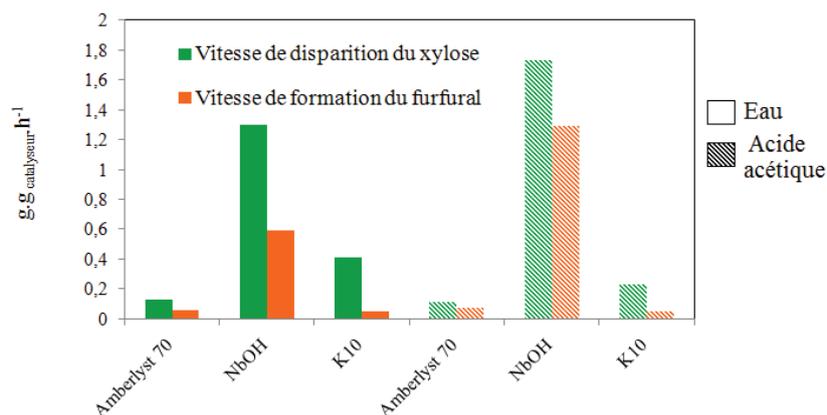


FIGURE 4.19 – Vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ($\text{g}_{\text{produit}} \cdot \text{g}_{\text{catalyseur}} \cdot \text{h}^{-1}$), Influence du catalyseur et du milieu réactionnel. *Conditions* : 150°C , $0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 1 %pds xylose

former des produits autres que le furfural serait ainsi affaiblie. Cette observation est plus marquée pour l'argile K10 que pour l'Amberlyst 70 dont les vitesses ne varient que très peu. De plus, il semblerait que l'effet de synergie soit validé dans le cas de l'hydroxyde de niobium. Ce catalyseur particulièrement stable vis à vis de la lixiviation ne devait pas cet effet de synergie quantifié en réacteur fermé à des espèces lixiviées comme potentiellement dans le cas de l'argile.

Toutefois d'une manière générale sur l'ensemble de ces solides, il semblerait que l'ajout d'acide acétique aqueux dans le milieu réactionnel diminue la proportion des produits autre que le furfural formés au cours de la réaction.

4.3.4 Conclusions partielles

En conclusion, les trois acides hétérogènes étudiés ont une efficacité limitée quand ils sont associés à une solution aqueuse d'acide acétique concentrée à 20 %pds. Si des conversions du xylose élevées peuvent être atteintes - de l'ordre de 90 % avec NbOH -, les rendements en furfural restent limités. Le rendement maximal en furfural dans ces conditions ($0,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 150°C , 20 %pds d'acide acétique) est de 34 % avec NbOH pour un temps de contact long ($5,6 \text{ h} \cdot \text{g} \cdot \text{g}^{-1}$). Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues en réacteur fermé en milieu acide acétique aqueux (20 %pds) grâce auquel à 150°C un rendement en furfural supérieur à 50 % était atteint avec la zéolithe HY ($\text{Si}/\text{Al} = 15$), mais cette dernière souffrait d'une forte lixiviation de l'aluminium, espèce qui participe à la réaction.

4.4 Optimisation de la catalyse homogène à base de solutions aqueuses d'acides organiques et sans catalyseur hétérogène

La solution aqueuse d'acide acétique concentrée à 20 %pds a été choisie suite à des travaux menés antérieurement dans le laboratoire sur la déshydratation du glucose en 5-HMF [8]. De plus, ce milieu a montré son efficacité en réacteur fermé pour déshydrater le xylose en furfural dans des conditions sévères de température et de durée de réaction, comme vu dans le chapitre précédent. L'effet de synergie précédemment remarqué en réacteur fermé en conditions douces de température et à des temps de réaction relativement courts entre cet acide et les différents catalyseurs hétérogènes n'est observable en réacteur continu sur un lit fixe de catalyseur qu'en présence de l'hydroxyde de niobium, catalyseur particulièrement résistant à la lixiviation.

Une tentative d'amélioration de ce milieu acide homogène pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural a donc été réalisée et est présentée ici. L'impact du co-solvant réactif, de sa nature ainsi que de sa concentration est étudié afin de promouvoir au mieux la déshydratation du xylose en furfural en réacteur continu.

4.4.1 Influence de la concentration en acide acétique

Dans le chapitre précédent, l'acide acétique a été utilisé comme co-solvant et s'est révélé efficace pour déshydrater le xylose en furfural en réacteur fermé. Des tests ont été réalisés à 150 et à 180°C pour évaluer l'impact de la concentration en acide sur la réaction de déshydratation. Les résultats présentant la conversion du xylose et le rendement en furfural pour ces différentes concentrations étudiées sont regroupés dans la Figure 4.20.

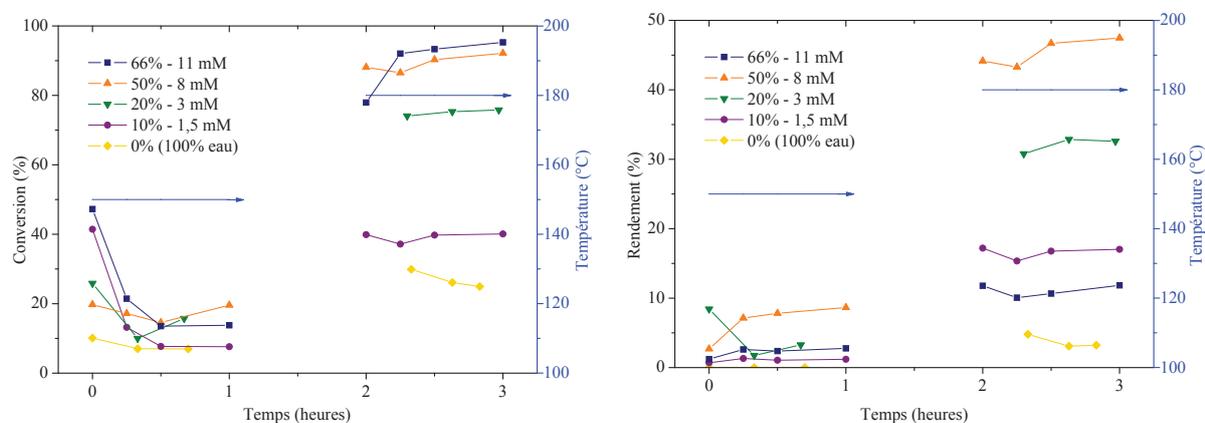


FIGURE 4.20 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de la concentration en acide acétique. *Conditions* : 150 et 180°C, 0,6 mL.min⁻¹, 1 %pds xylose

Les concentrations sont exprimées en pourcentage massique en acide acétique ainsi qu'en concentration molaire en groupement carboxylique présents en solution. Au delà d'une concentration en acide acétique de 66 %pds, le xylose n'est pas soluble à température ambiante dans le milieu, c'est donc la concentration maximale utilisée.

A 150°C, la concentration en acide acétique a peu d'influence sur la transformation du xylose. La conversion de ce pentose est comprise entre 10 et 20 %, quelle que soit la quantité d'acide introduite dans le milieu. Les mesures initiales montrent une conversion plus importante, attribuée à la mise en régime du réacteur, avant d'atteindre un régime stationnaire. Le rendement en furfural est relativement faible et compris entre 2 et 8 %. Si les différentes concentrations en acide acétique n'influent pas sur le rendement, il faut tout de même rappeler l'absence de formation de furfural en milieu purement aqueux dans les mêmes conditions. Même si l'impact est limité, l'ajout d'acide acétique favorise très légèrement la formation du furfural.

Par contre, à plus haute température, l'effet de la concentration en acide carboxylique est plus marqué. En effet, si le milieu purement aqueux avait une efficacité limitée à 180°C (conversion de l'ordre de 30 % et rendement en furfural inférieur à 5 %), l'augmentation progressive de la concentration en acide homogène permet une amélioration sensible des résultats. Ainsi la conversion du xylose atteint plus de 90 % avec une concentration en acide acétique de 50 et 66 %pds. A haute température, le milieu acide carboxylique concentré promeut la déshydratation du xylose en apportant une forte acidité de Brønsted au milieu. Le rendement en furfural est également amélioré jusqu'à 45 % pour une concentration en acide acétique de 50 %pds. Toutefois pour une concentration en acide acétique égale à 66 %pds, si la conversion du xylose atteint plus de 90 %, le rendement en furfural n'est que de 10 %, et donc la sélectivité est réduite à 11 %. Cette diminution brutale de la sélectivité en furfural rappelle l'étude effectuée en réacteur fermé pour laquelle en milieu purement acide acétique (ou fortement concentré), la conversion du xylose était de 90 % mais le rendement en furfural n'était que de 15 %.

Sur la Figure 4.21 sont représentées les vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ($10^{-3} \cdot \text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$) en fonction de la concentration en acide acétique à 180°C.

Plus la concentration en acide acétique est importante, plus la vitesse de disparition du xylose augmente pour atteindre la valeur maximale de $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ pour la concentration en acide de 66 %pds. Le rendement en furfural suit la même tendance jusqu'à la concentration de 50 %pds où sa vitesse de formation est maximale et égale à $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$. A concentration la plus élevée, cette vitesse est divisée par 4 par rapport à la vitesse maximale. Des analyses

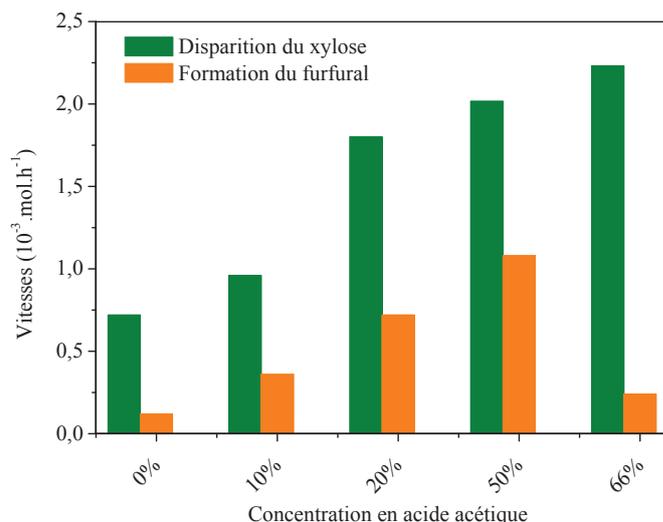


FIGURE 4.21 – Vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural, Influence de la concentration en acide acétique. *Conditions* : 180°C, 0,6 mL.min⁻¹, 1 %pds xylose

supplémentaires ont été menées afin d'identifier les produits formés dans ces conditions, mais la proportion trop importante d'acide acétique empêche la séparation et donc l'identification de nombreux produits.

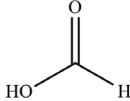
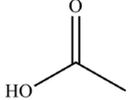
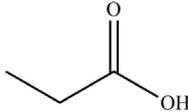
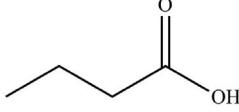
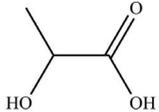
La concentration de 50 %pds en acide acétique - correspondant à une concentration de 8 mM en groupements fonctionnels acide carboxylique - semble être la concentration optimale pour déshydrater efficacement le xylose en réacteur continu menant ainsi aux meilleurs rendements en furfural avec une sélectivité de 50 %.

4.4.2 Influence de la nature de l'acide carboxylique

La nature de l'acide carboxylique a également fait l'objet d'une étude en milieu purement homogène. Afin de comparer de manière efficace ces différents acides, le choix s'est porté sur la concentration de 20 %pds en acide acétique. Cette concentration utilisée pour les études précédentes mène à une sélectivité en furfural de près de 50 % tout en limitant la conversion du xylose à 70 %. Avec une concentration en acide acétique de 50 %pds, la conversion du xylose est de l'ordre de 90 %, rendant les comparaisons entre les différents acides difficiles.

Les acides formique, propionique et butyrique ont été choisis pour l'étude. L'influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la réaction de déshydratation sera donc étudiée. L'acide lactique, portant un groupement hydroxyle, fait également partie de l'étude puisqu'il a montré son efficacité pour déshydrater le fructose en 5-HMF [8]. Les formules développées et les pKa sont présentés dans la Table 4.2.

TABLE 4.2 – pKa à 25°C des différents acides carboxyliques

Acide	Formule développée	pKa à 25°C
Acide formique		3,75
Acide acétique		4,76
Acide propionique		4,82
Acide butyrique		4,87
Acide lactique		3,86

Les tests catalytiques sont menés à iso-concentration en groupements carboxylique, 3 mM, correspondant à la concentration molaire en groupes carboxylique de la solution d'acide acétique aqueuse concentrée à 20 %pds. Les conversions du xylose et les rendements en furfural sont présentés dans la Figure 4.22.

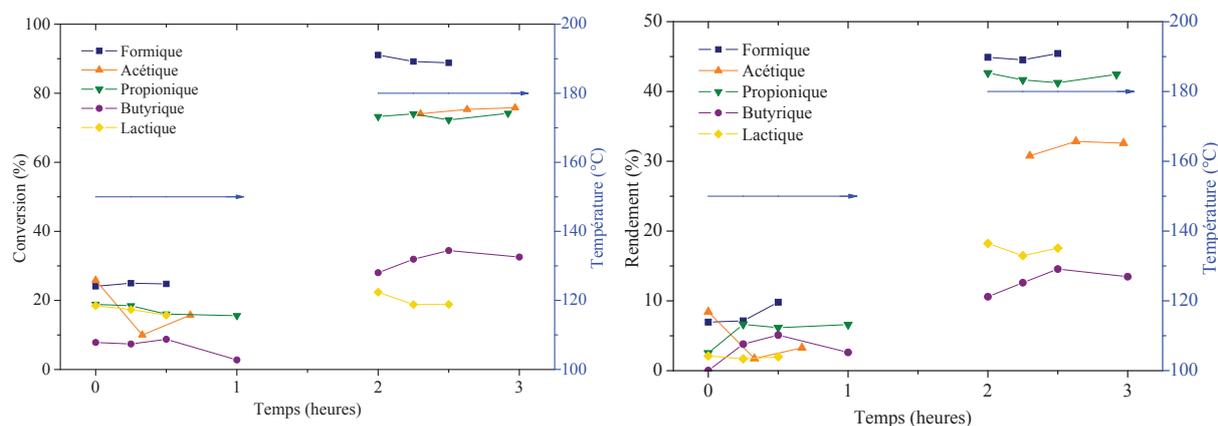


FIGURE 4.22 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence de l'acide carboxylique. *Conditions* : 150 et 180°C, 0,6 mL.min⁻¹, 1 %pds xylose, 3 mM -COOH

A 150°C, les différents acides mènent à des conversions et des rendements modérés, de l'ordre de 20 et 6 % respectivement, une différence est observée uniquement à 180°C.

Au vu des résultats à haute température (180°C), la conversion du xylose semble être favorisée par les acides carboxyliques présentant de courtes chaînes carbonées. En effet, l'acide formique

mène à 89 % de conversion, et l'acide butyrique à seulement 32 %. L'acide lactique est encore moins efficace pour déshydrater le xylose, la conversion étant de 19 %, alors que son pKa est proche de celui de l'acide formique. Concernant les rendements en furfural, il ne suivent pas exactement la même tendance. L'acide formique est le plus efficace formant 45 % de furfural, suivi de près par l'acide propionique avec 41 % de rendement. L'acide acétique mène à un rendement en furfural de 32 %, l'acide lactique à 17 % et l'acide butyrique à 13 %. Si l'acide lactique est le moins efficace pour convertir le xylose, il est toutefois le plus sélectif en furfural (à hauteur de 94 %), sélectivité remarquable même pour une conversion limitée de l'ordre de 20 %.

De même que précédemment, les vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ont été calculées à 180°C pour chaque acide carboxylique employé, et sont présentées dans la Figure 4.23.

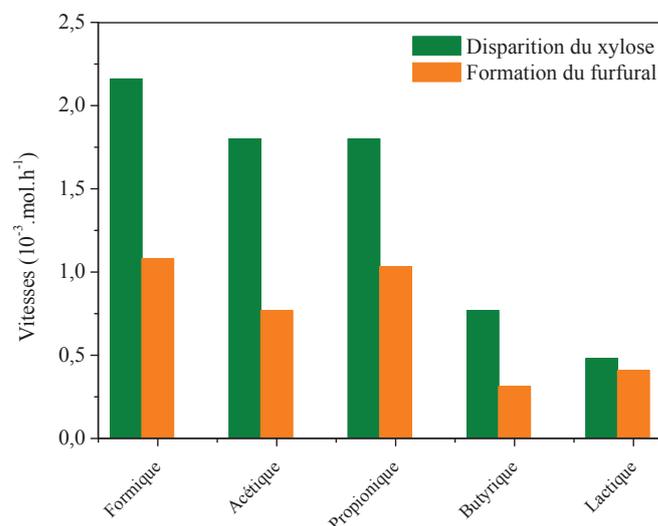


FIGURE 4.23 – Vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural, Influence de l'acide carboxylique. *Conditions* : 180°C, 0,6 mL.min⁻¹, 1 %pds xylose

Ces calculs des vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural permettent les mêmes interprétations, à savoir que l'acide formique est - dans les conditions expérimentales utilisées - l'acide permettant de déshydrater le xylose en furfural de manière la plus efficace, avec une vitesse de formation du furfural et de disparition du xylose de $1,1 \cdot 10^{-3}$ et $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol.h⁻¹ respectivement. Les acides acétique et propionique sont également efficaces, avec une vitesse de disparition du xylose égale à $1,8 \cdot 10^{-3}$ mol.h⁻¹ dans les deux cas, l'acide propanoïque étant légèrement plus sélectif en furfural, la vitesse de formation de ce dernier étant de $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol.h⁻¹ contre $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol.h⁻¹ pour l'acide acétique. Les acides butyrique et lactique sont encore moins performants pour la transformation du xlose, les vitesses de réaction étant 3 à 4

fois inférieures à celles obtenues avec l'acide formique.

Si l'acide lactique est l'acide le plus sélectif en furfural, probablement dû à son activité plus faible, l'acidité du milieu n'est pas le seul paramètre impliqué. En effet, l'acide formique et l'acide lactique ont des pKa similaires (3,75 et 3,86 respectivement) mais des comportements différents. Il faut prendre en considération que l'allongement de la chaîne carbonée des acides carboxyliques peut changer les propriétés organiques du milieu en minimisant sa force ionique, sa polarité et sa constante diélectrique, ce qui peut avoir un rôle sur la stabilité de certaines espèces tels que les intermédiaires réactionnels influençant ainsi la formation de certains produits.

En conclusion, l'acide formique avec une concentration de 3mM utilisé à 180°C semble être le système le plus performant de la série pour déshydrater le xylose en furfural sans catalyseur hétérogène.

4.4.3 Étude d'autres acides, non carboxyliques

L'utilisation d'un acide carboxylique en tant que co-solvant dans le milieu réactionnel présente plusieurs avantages. Tout d'abord il a été vu dans ce travail mais également dans la littérature que plusieurs de ces acides organiques pouvaient être issus de la déshydratation du xylose, comme l'acide formique, l'acide acétique et l'acide lactique [9, 10]. De plus, Lehnen *et al.* ont montré que l'utilisation de tels acides permettrait de stabiliser le furfural en empêchant les réactions d'oxydations secondaires [11].

Les acides sulfurique, méthanesulfonique (AMS) et paratoluènesulfonique (APTS) ont été utilisés dans les mêmes conditions que précédemment, en milieu homogène. L'acide sulfurique est l'acide minéral traditionnellement utilisé pour déshydrater le xylose en furfural et est employé dans les procédés industriels actuels, comme Quaker Oats [12, 13]. L'AMS et l'APTS sont des acides organiques plus chers et moins employés que l'acide sulfurique. Les formules de ces acides sont présentées dans la Figure 4.24 et les résultats des tests catalytiques dans la Figure 4.25.

Les tests catalytiques utilisant ces acides ont été réalisés uniquement à 150°C, pour préserver les équipements du laboratoire. En comparaison avec le milieu purement aqueux et le milieu acide acétique aqueux concentré à 20 %pds, les trois acides sélectionnés et utilisés en quantité catalytique sont plus efficaces pour déshydrater le xylose en furfural.

En effet, une conversion de l'ordre de 70 % du xylose a pu être obtenue avec 1 %pds d'APTS dans le milieu réactionnel, avec un rendement en furfural de 25 %. Ce rendement est multiplié par 8 par rapport à la solution de 20 %pds d'acide acétique. L'AMS conduit également à des

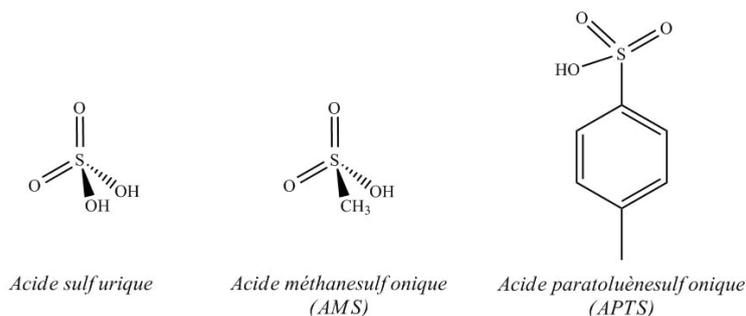
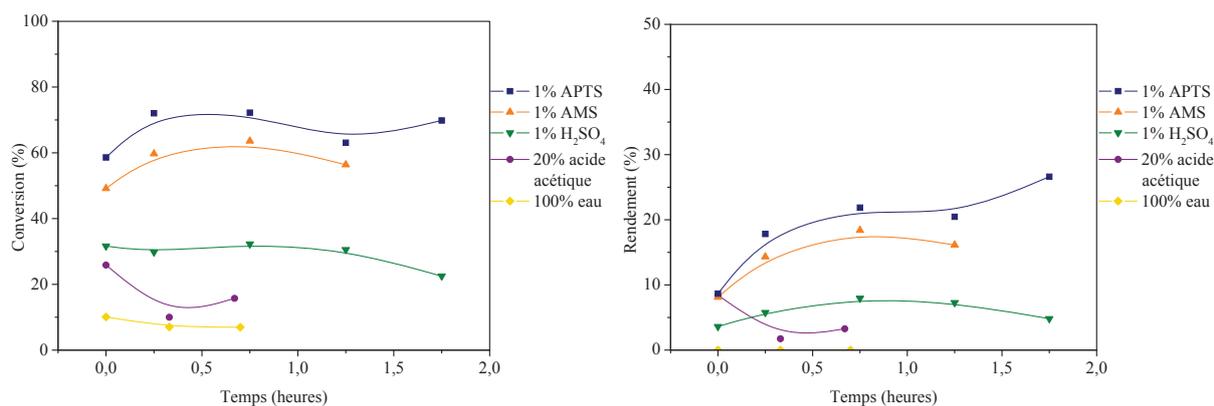


FIGURE 4.24 – Structures des acides utilisés


 FIGURE 4.25 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Comparaison de différents acides homogènes. Conditions : 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 1 %pds xylose

meilleurs résultats qu'en présence d'acide acétique (50 % de conversion pour 17 % de rendement en furfural). L'acide sulfurique quant à lui - à une concentration de 1 %pds - est moins efficace pour convertir le xylose en furfural, la conversion et le rendement n'étant que de 32 et 7 % respectivement. Rackemann *et al.* ont fait une étude comparative entre l'AMS et H₂SO₄ en tant qu'acides homogènes pour déshydrater le xylose en furfural en réacteur fermé. A 160°C après 30 min de réaction dans une ampoule de verre et à iso-concentration d'acide (0,25 M soit environ 20 g.L⁻¹) ils obtiennent un rendement en furfural de 46 et 48 % avec H₂SO₄ et l'AMS respectivement. Sachant que la concentration utilisée dans le cadre de cette thèse est de 0,01 M en acides sulfurique et méthanesulfonique, les rendements obtenus sont difficilement comparables. Toutefois, en abaissant la température à 140°C, Rackemann *et al.* observent une diminution du rendement en furfural qui atteint alors 17 % [14]. En réacteur continu, en utilisant une concentration en acide homogène 20 fois inférieure à celle employée dans la littérature, les rendements en furfural obtenus avec l'AMS sont du même ordre. Ceux atteints avec l'acide sulfurique sont inférieurs (6 %) et généralement une température supérieure est utilisée pour obtenir avec cet acide des rendements élevés.

En conclusion, ces acides minéraux forts étudiés pour déshydrater le xylose en furfural semblent être efficaces en tant catalyseur homogène, et ce en faible quantité (1 %pds) et à relativement basse température (150°C). Cependant ces acides sont très corrosifs (pKa de -1,9, -2,8 et -3,0 pour l'AMS, l'APTS et H₂SO₄ respectivement) et il faut donc relativiser les résultats qu'ils induisent aux coûts de mise en œuvre qu'ils engendrent (recyclage, corrosion et toxicité). Associé à un catalyseur hétérogène, une solution aqueuse d'acide acétique (20 %pds) est efficace et permet d'obtenir des rendements en furfural du même ordre de grandeur pour une mise en œuvre plus simple.

4.5 Étude cinétique

Afin d'essayer d'approfondir la compréhension des résultats, une étude cinétique est réalisée et présentée ici. Les deux milieux eau et eau-acide acétique sont étudiés dans cette partie, ainsi que l'influence de la présence d'un catalyseur hétérogène, en l'occurrence l'hydroxyde de niobium. L'ordre de la réaction par rapport au xylose sera déterminé ainsi que les énergies d'activation et les constantes de vitesse des réactions en milieu purement aqueux et en présence d'acide acétique.

4.5.1 Ordre de la réaction

En considérant que les produits secondaires présents en fin de réaction proviennent exclusivement de la dégradation du furfural, la réaction de formation de ce dernier à partir du xylose peut s'écrire de la manière suivante :



La détermination de l'ordre de la réaction est réalisée en considérant seulement la réaction (Xylose \longrightarrow Furfural). En émettant l'hypothèse que la réaction est d'ordre 1 par rapport au xylose la vitesse de cette réaction s'écrit alors :

$$v = -\frac{d[Xylose]}{dt} = k.[Xylose] \quad (4.3)$$

Avec k la constante de vitesse de la réaction (Xylose \longrightarrow Furfural).

En intégrant (4.3) jusqu'à l'instant t et en utilisant l'expression de la conversion du xylose, l'équation suivante est obtenue :

$$k \cdot \tau = -\ln(1 - \text{Conversion}) \quad (4.4)$$

Les courbes $\ln(1 - \text{Conversion}) = f(\tau)$ correspondant à chaque cas sont représentées dans la Figure 4.26.

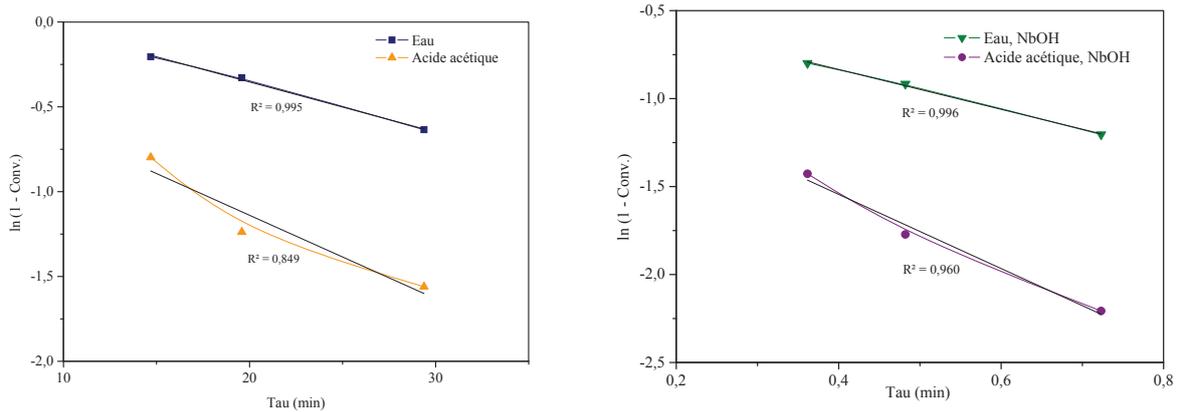


FIGURE 4.26 – $\ln(1 - \text{Conversion}) = f(t)$, Influence du milieu, (gauche) : sans catalyseur hétérogène, (droite) : avec NbOH. Conditions : 180°C , 1 %pds xylose

Ces courbes correspondent à des réactions réalisés à 180°C , en faisant varier le débit de 0,4 à 0,8 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Celles concernant NbOH ont été obtenues en faisant varier le débit avec une masse de catalyseur de 0,2 g. τ , le temps caractéristique de séjour dans le réacteur est pris comme étant égal au volume isotherme de fluide apparent divisé par le débit volumique de la solution de xylose dans le cas des réactions homogènes. Le volume isotherme a été estimé parce que le profil de température au sein du réacteur n'a pas été mesuré. Dans le cas des réactions en présence d'un catalyseur hétérogène, le temps caractéristique τ est pris comme égal au volume de catalyseur hétérogène introduit dans le réacteur divisé par le débit volumique de la solution de xylose.

Dans l'eau, le coefficient de corrélation obtenu est supérieur à 0,99 en présence de catalyseur ou non. L'ordre partiel de la réaction par rapport au xylose est donc clairement **égal à 1**.

Cependant, en présence d'acide acétique, ce coefficient de corrélation est de 0,854 en milieu purement homogène et de 0,960 en présence de NbOH. L'ordre de la réaction n'est pas égal à 1. Afin de le trouver, la réaction est considérée comme étant d'un ordre n et l'équation de la vitesse de disparition du xylose devient alors

$$v = -\frac{d[\text{Xylose}]}{dt} = k \cdot [\text{Xylose}]^n \quad (4.5)$$

Après intégration de cette dernière expression jusqu'à l'instant t , l'équation suivante est obtenue :

$$\frac{1}{n-1} \left([Xylose]^{(1-n)} - [Xylose]_0^{(1-n)} \right) = k \cdot \tau \quad (4.6)$$

Avec

- $[xylose]_0$, la concentration en xylose de la solution initiale,
- τ , le temps caractéristique comme définit précédemment.

En portant le premier terme de l'équation en fonction de τ , n est ajusté afin d'obtenir une relation linéaire entre les deux termes. Cette opération est réalisée pour les tests en présence de NbOH et en milieu purement homogène (Figure 4.27).

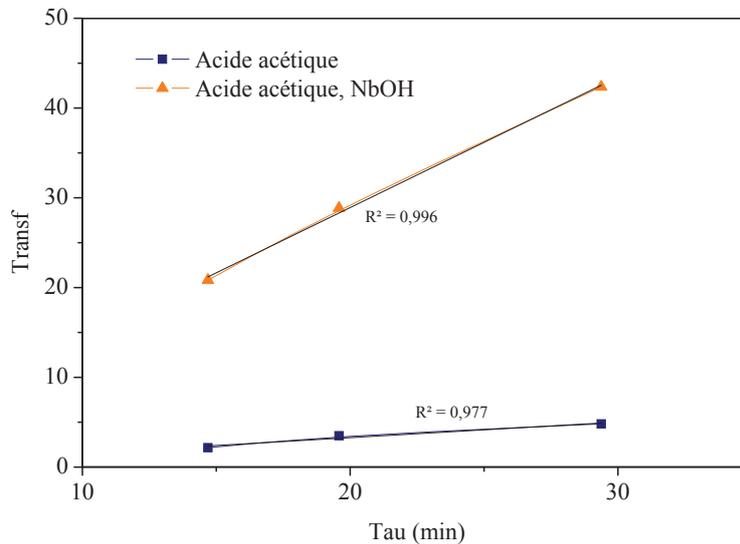


FIGURE 4.27 – Transformée linéaire = $f(\tau)$, Influence du milieu

Un ordre de réaction de 1,32 est obtenu quand la solution d'acide acétique est utilisée seule, et un ordre de 1,73 quand l'hydroxyde de niobium est ajouté dans le réacteur. La constante de vitesse (en min^{-1}) est donnée par la pente de cette courbe.

La différence d'ordre pour les deux réactions en milieu homogène montrent que l'acide acétique a clairement un effet sur la réaction. De plus, vu que l'ordre de la réaction ayant lieu en présence d'hydroxyde de niobium est encore augmenté à 1,73 (contre 1,32 en présence d'acide acétique (20 %pds) seul), cela laisse à penser que l'acide acétique favoriserait les réactions bimoléculaires, en particulier les réactions de condensation conduisant aux humines. Il pourrait même être impliqué dans ces réactions.

4.5.2 Énergie d'activation et constantes de vitesse

Afin de déterminer les constantes de vitesse et les énergies d'activation correspondantes, la loi d'Arrhenius (Eq. 4.7) est utilisée.

$$k = \mathcal{A} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R.T}\right) \quad (4.7)$$

Avec

- k est la constante de vitesse (min^{-1}),
- \mathcal{A} le facteur pré-exponentiel (min^{-1}),
- Ea l'énergie d'activation (J.mol^{-1}).

La température est exprimée en Kelvin.

En calculant les constantes de vitesse dans chaque condition pour chaque température donnée (120, 150 et 180°), la courbe $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de déterminer les deux termes \mathcal{A} et Ea , considérés comme indépendants de la température.

Le cas de l'hydroxyde de niobium en milieu purement aqueux est présenté dans la Figure 4.28.

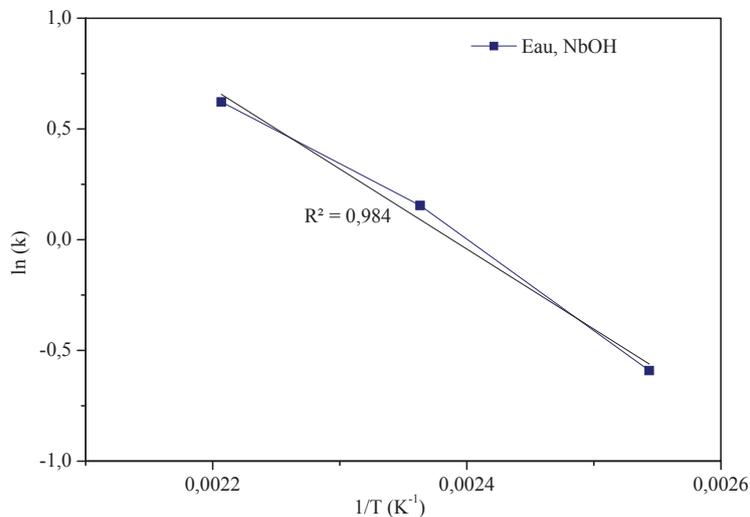


FIGURE 4.28 – $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, NbOH dans l'eau

Sur cette courbe, l'ordonnée à l'origine est égale au logarithme népérien du facteur pré-exponentiel et la pente donne l'énergie d'activation divisée par la constante des gaz parfaits.

Les calculs ont été réalisés dans les différents cas en respectant l'ordre de la réaction et sont regroupés dans le Tableau 4.3.

D'après les résultats de ce tableau, l'énergie d'activation semble être dépendante du solvant et

TABLE 4.3 – Calculs de E_a et k , influence du milieu et de la température

Milieu	E_a (kJ.mol ⁻¹)	k (min ⁻¹), 150°C	k (min ⁻¹), 180°C
Eau	87,8	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$17,6 \cdot 10^{-3}$
Eau, NbOH	30,1	1,2	1,9
Acide acétique	134,7	$13,1 \cdot 10^{-3}$	$165,3 \cdot 10^{-3}$
Acide acétique, NbOH	61,3	18,9	58,8

5 % d'erreur sont à considérer pour ces calculs

contre tout attente, elle est plus élevée quand la réaction a lieu en présence d'acide acétique que quand elle se produit dans l'eau pure en milieu purement homogène (facteur de 1,5). En présence de NbOH, la même tendance est observée : E_a est multipliée par 2 suite à l'ajout d'acide acétique dans le réacteur.

En milieu purement homogène, l'acide acétique a un effet bénéfique sur la vitesse de la réaction. En effet, la constante de vitesse est multipliée par 3 et 9 suite à l'ajout d'acide acétique dans le milieu à 150 et 180°C respectivement. Le même effet est observé en présence d'un catalyseur hétérogène : la constante est multipliée par 16 et 31 à 150 et 180°C respectivement suite à l'ajout de l'acide homogène.

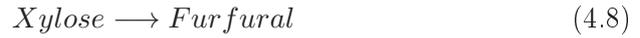
Avec l'ajout d'acide acétique, la réaction semble donc plus exigeante puisque l'énergie d'activation augmente, nécessitant un apport calorifique plus important mais elle est plus rapide, les constantes de vitesses étant augmentées.

Globalement, en présence d'un catalyseur hétérogène, ici l'hydroxyde de niobium, les énergies d'activation sont abaissées, que ce soit en milieu aqueux (facteur égal à 2,9) ou en présence d'acide homogène (facteur égal à 2,2) (lignes 1 et 3 du Tableau 4.3).

Les constantes de vitesses suivent la tendance inverse et l'effet bénéfique du solide acide est également visible. Ces constantes augmentent largement pour les réactions réalisées en présence de NbOH. A 150°C, elle est multipliée par un facteur égal à 270 dans l'eau et 1400 dans l'acide acétique. A plus haute température, cette augmentation est tout autant perceptible mais moins importante, le facteur multiplicatif devenant égal à 100 dans l'eau et à 350 dans l'acide acétique.

Finalement, l'acide acétique seul a un effet bénéfique sur la vitesse à 180°C, la constante de vitesse est augmentée d'un facteur 12 par rapport à plus basse température. Ce résultat conforte le choix fait précédemment de travailler à 150°C pour limiter la contribution de la catalyse homogène par rapport à celle de l'hétérogène.

La réaction de déshydratation du xylose en furfural en présence d'acide acétique n'est pas une réaction simple, des réactions parallèles entrent en jeu où les réactions de bimoléculaires de condensation seraient favorisées, impliquant le xylose et/ou le furfural, voire l'acide acétique. Le schéma réactionnel serait alors plutôt écrit de la manière suivante :



L'acide acétique étant considéré comme un solvant, et la solution utilisée étant concentrée à 20 %pds, le suivi quantitatif de ce composé n'a pas été réalisé, tout comme la recherche et l'identification de produits acétylés.

4.6 Conclusions

L'utilisation d'un réacteur continu a permis d'étudier la réaction de déshydratation du xylose en furfural sur des catalyseurs ayant été montrés stables dans le milieu réactionnel (NbOH, K10). L'Amberlyst 70, un acide de Brønsted de référence a été ajouté à la liste des solides acides étudiés. L'étude a été menée à 150°C, le but étant de minimiser la contribution de la catalyse homogène induite par l'eau et l'acide acétique surchauffés afin de pouvoir comparer intrinsèquement les solides acides. Elle a notamment permis de vérifier la faible stabilité des zéolithes dans les conditions utilisées, la conversion du xylose diminuant de manière drastique dès les premiers moments de la réaction. Au contraire, la stabilité de l'hydroxyde de niobium a été mise en avant dans les deux milieux utilisés sur la durée de la réaction. Les deux catalyseurs qui conduisent aux meilleures performances sont l'Amberlyst 70 et l'hydroxyde de niobium. L'Amberlyst 70 est un solide exclusivement de Brønsted mais avec une matrice hydrophobe, ce qui pourrait expliquer les différences de performances observées avec le sel de césium, acide de Brønsted fort. L'autre solide, le NbOH comporte quant à lui des sites acides majoritairement de Lewis.

Une tendance se dégage lors de l'exploitation des résultats des tests catalytiques, à savoir que la sélectivité en furfural augmenterait de symbiose avec la conversion du xylose, ce qui laisse à penser que le furfural n'est pas un produit primaire de la réaction et cela valide donc la formation intermédiaire de xylulose, identifié dans certains cas.

De plus, dans le cas de l'hydroxyde de niobium, l'effet de synergie observé lors de l'étude en réacteur fermé entre l'acide acétique et le solide acide est confirmé ici. Par contre, concernant les matériaux qui se lixivient, cet effet n'a pas été confirmé, montrant la possible participation des espèces solubilisées à cet effet de synergie.

Une optimisation du milieu homogène a permis de montrer que l'utilisation de l'acide formique (3 mM en groupement COOH) ou de l'acide acétique à 50 %pds permettait d'obtenir jusqu'à 45 % de rendement en furfural en travaillant à la température de 180°C. Un des objectifs des chapitres suivants est d'utiliser ce milieu optimisé en présence d'un catalyseur hétérogène.

Enfin, une étude cinétique de la réaction a permis de montrer que l'acide acétique avait une influence sur l'ordre apparent de la réaction par rapport au xylose, celui passant de 1 à 1,32 et 1,73 suivant qu'il est utilisé seul ou en présence d'hydroxyde de niobium. L'acide acétique a un effet négatif sur l'énergie d'activation, celle-ci augmentant en présence de cet acide. Mais la forte augmentation de la constante de vitesse en comparaison avec le milieu aqueux permet de compenser ce résultat.

Les deux prochains chapitres traiteront de deux types de catalyseurs particuliers : l'hydroxyde de niobium et des charbons modifiés pour tenter d'améliorer les résultats de la réaction.

Bibliographie

- [1] J. Lessard, J.-F. Morin, J.-F. Wehrung, D. Magnin, and E. Chornet. High yield conversion of residual pentoses into furfural via zeolite catalysis and catalytic hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Top. Catal.*, 53(15-18) :1231–1234, 2010.
- [2] E. Lam, C.W. Leung, J.H.T. Luong, K. Mahmoud, E. Majid, and J. Chong. Process for preparing furfural from xylose, 2010-CA1817 2011063500, 20101109. 2011. C.
- [3] R. Xing, W. Qi, and G.W. Huber. Production of furfural and carboxylic acids from waste aqueous hemicellulose solutions from the pulp and paper and cellulosic ethanol industries. *Energy Environ. Sci.*, 4(6) :2193–2205, 2011.
- [4] J.R. Gallo, D.M. Alonso, M.A. Mellmer, J.H. Yeap, H.C. Wong, and J.A. Dumesic. Production of furfural from lignocellulosic biomass using beta zeolite and biomass-derived solvent. *Top. Catal.*, 56(18-20) :1775–1781, 2013.
- [5] G.H. Park, H.G. Lee, S.M. Lee, S.B. Kim, and E.D. Park. Method for continuous preparation of furfural from xylose, KR2012059251A, 2012.
- [6] S.J. You and E.D. Park. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 186 :121–129, 2014.
- [7] Rohm and Haas. Amberlyst 70 high temperature strongly acidic catalyst. <http://www.dow.com/products/product/amberlyst-70/>, 2006.
- [8] R.L. de Souza, H. Yu, F. Rataboul, and N. Essayem. 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) production from hexoses : Limits of heterogeneous catalysis in hydrothermal conditions and potential of concentrated aqueous organic acids as reactive solvent system. *Challenges*, 3 :212–232, 2012.
- [9] W. Yang, P. Li, D. Bo, and H. Chang. The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydr. Res.*, 2012.
- [10] K. Lamminpää, J. Ahola, and J. Tanskanen. Kinetics of xylose dehydration into furfural in formic acid. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(18) :6297–6303, 2012.
- [11] R. Lehnen, B. Saake, and H.H. Nimz. Furfural and hydroxymethyl furfural as by-products of FORMACELL pulping. *Holzforschung*, 55(2) :199–204, 2001.
- [12] H.J. Brownlee. Furfural manufacture from oat hulls. I. Study of the liquid-solid ratio. *Ind. Eng. Chem.*, 19 :422–1, 1927.
- [13] H.J. Brownlee and C.S. Miner. Industrial development for furfural. *J. Ind. Eng. Chem.*, 40 :201–4, 1948.
- [14] D.W. Rackemann, J.P. Bartley, and W.O.S. Doherty. Methanesulfonic acid-catalyzed conversion of glucose and xylose mixtures to levulinic acid and furfural. *Ind. Crops Prod.*, 52 :46–57, 2014.

Chapitre 5

Cas particulier de l'hydroxyde de niobium

Résumé

Ce chapitre présente une série de catalyseurs préparés à partir de l'hydroxyde de niobium. Ce solide a été montré comme efficace pour déshydrater le xylose en furfural en réacteur fermé et en réacteur continu, et de surcroît, il présente une très grande stabilité. Ce catalyseur a ainsi été modifié par échange anionique avec l'acide phosphorique dans le but de modifier ses propriétés acides de surface. Les propriétés catalytiques des solides obtenus sont évaluées en réacteur continu, permettant d'améliorer la compréhension de la réaction de déshydratation du xylose en furfural.

5.1 Introduction

Au cours de cette thèse, il est établi que l'hydroxyde de niobium est un catalyseur efficace dans la réaction de déshydratation du xylose en furfural que ce soit en réacteur fermé ou en réacteur continu. En effet, dans les conditions utilisées dans les précédents tests catalytiques, ce solide a permis d'obtenir un rendement maximal en furfural de 45 % (à 75 % de conversion du xylose) en réacteur fermé en présence de 20 %pds d'acide acétique à 150°C et après 6 heures de réaction. En réacteur continu, par contre, le rendement maximal obtenu en furfural était de 33 % (conversion du xylose supérieure à 90 %), avec une influence moins marquée de l'ajout d'acide acétique sur les résultats. Ces résultats font partie des meilleurs obtenus en milieu acide acétique aqueux mais aussi en milieu purement aqueux à température modérée (150°C) au cours de cette thèse. De plus, l'hydroxyde de niobium présente l'avantage d'être extrêmement stable dans les conditions réactionnelles utilisées, en milieu purement aqueux ou en présence d'acide acétique.

Les caractérisations réalisées au préalable ont montré que ce solide présentait une forte acidité de Lewis, le rapport sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis étant égal à 0,17. Or, il a été montré dans la littérature que la présence à la fois de sites acides de Lewis - qui favorisent l'isomérisation xylose-xylulose - et des sites acides de Brønsted - permettant de déshydrater le xylulose en furfural - serait la condition nécessaire pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural.

Ainsi, la stratégie développée dans ce chapitre est de tenter de modifier l'hydroxyde de niobium afin de changer ses propriétés acides superficielles, et en particulier de lui apporter une acidité de Brønsted supplémentaire afin d'augmenter la sélectivité en furfural.

5.2 Études préliminaires

Dans cette partie, plusieurs hydroxydes métalliques sont comparés à NbOH ainsi que des solides à base d'hydroxyde de niobium modifié.

Toutes les études suivantes sont réalisées en réacteur continu en milieu aqueux et dans les conditions standards *i.e.* 1 g de catalyseur, une température de 150°C et un débit volumique de xylose égal à 0,6 mL.min⁻¹, sauf si spécifié.

5.2.1 Comparaison de différents hydroxydes métalliques

Des hydroxydes métalliques ont été comparés à l'hydroxyde de niobium afin d'évaluer l'influence du métal lors de la réaction de transformation du xylose en furfural. Il s'agit de la boémite notée AlOH et de l'hydroxyde de zirconium noté ZrOH. Les caractéristiques de ces matériaux sont données dans le Tableau 5.1.

TABLE 5.1 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des hydroxydes

Catalyseur	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Nombre total de sites acides* ($\mu mol.g^{-1}$)	Densité de sites acides ($\mu mol.m^{-2}$)	Q_{diff}^{**} ($kJ.mol^{-1}$)
NbOH	144	403	2,8	140
AlOH	514	214	0,4	123
ZrOH	67	337	5,0	150

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à $80 kJ.mol^{-1}$

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

Prétraitement : 5h à $150^\circ C$, rampe de température : $2^\circ C.min^{-1}$

La boémite présente la plus grande surface BET, égale à $514 m^2.g^{-1}$, contre respectivement 144 et $67 m^2.g^{-1}$ pour NbOH et ZrOH. Le nombre de sites acides de l'hydroxyde de niobium ($403 \mu mol.g^{-1}$) est supérieur à celui de la zircone, lui-même supérieur à celui de la boémite (337 et $214 \mu mol.g^{-1}$) respectivement. Concernant la force des sites acides de ces matériaux, c'est la zircone qui montre la chaleur différentielle la plus élevée et égale à $150 kJ.mol^{-1}$, légèrement supérieure à celle de NbOH ($140 kJ.mol^{-1}$) et suivie par AlOH ($128 kJ.mol^{-1}$). Ces trois solides possèdent donc des propriétés physico-chimiques et acides proches, en particulier NbOH et ZrOH.

Les résultats des tests en réacteur continu concernant ces matériaux sont présentés dans la Figure 5.1.

L'hydroxyde d'aluminium est peu actif, avec une faible conversion du xylose inférieure à 10 %, et le rendement en furfural est également très limité, égal à 1 %.

Au contraire, ZrOH mène à une conversion totale du xylose en début de réaction, qui diminue progressivement sans se stabiliser après 2 heures de réaction, contrairement à NbOH, qui après une désactivation initiale se stabilise à une conversion de 90 %. Si les conversions sont comparables, le rendement en furfural obtenu avec ZrOH est largement inférieur à celui obtenu avec NbOH. En effet, un rendement de 11 % est atteint avec la zircone contre 32 % avec l'hydroxyde de niobium. Il faut cependant noter que la diminution de la conversion observée avec ZrOH ne

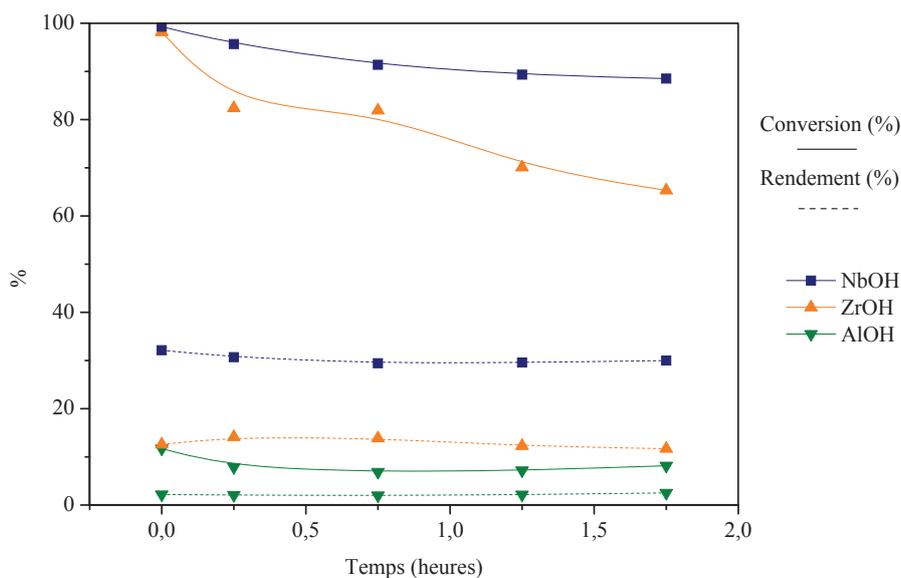


FIGURE 5.1 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Comparaison d'hydroxydes métalliques. *Conditions* : 1 g catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

se répercute par sur le rendement en furfural qui reste stable. Ceci signifierait que les sites actifs qui entrent en jeu pour convertir le xylose en furfural ne subissent pas de modification au cours du temps.

5.2.2 Influence d'un support pour disperser le niobium

D'après la littérature, des agrégats de niobium dispersés dans une matrice silicique seraient des catalyseurs efficaces pour déshydrater le xylose en furfural [1]. Cette piste a été évaluée en testant de tels catalyseurs - synthétisés dans le laboratoire - en réacteur continu. Ainsi, des catalyseurs à base de niobium inséré dans la charpente silicique de SBA-15 ou de MCM-41 ainsi que du niobium dispersé sur une zircone ont été utilisés dans les conditions standards de réaction en réacteur continu. Les caractéristiques de ces solides sont présentées dans le Tableau 5.2 et les résultats des tests catalytiques dans la Figure 5.2.

D'après ces résultats, seul le niobium supporté sur ZrO₂ permet de déshydrater le xylose en furfural et ce, de manière similaire à NbOH, les conversions du pentose étant élevées et similaires tout au long de la réaction. Cependant, le niobium dispersé sur zircone est moins sélectif que NbOH, le rendement en furfural obtenu n'étant que de 10 % au maximum ; la zircone modifiée par du niobium montre un nombre plus limité de sites acides, mais leur force est supérieure. Les deux autres solides à base de niobium inséré dans une SBA-15 ou MCM-41 sont beaucoup moins

TABLE 5.2 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs à base de niobium supporté

Catalyseur	Teneur en Nb (%pds)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Nombre total de sites acides* ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Q_{diff}^{**} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
NbOH	-	144	403	140
Nb ₂ O ₅ _ ZrO ₂	9,74	83	256	182
Nb@SBA-15	2,16			
Nb@MCM-41	2,16			

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à $80 kJ \cdot mol^{-1}$

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

Prétraitement : 5h à $150^\circ C$, $2^\circ C \cdot min^{-1}$ pour NbOH et 2h à $400^\circ C$, $3^\circ C \cdot min^{-1}$ pour les autres

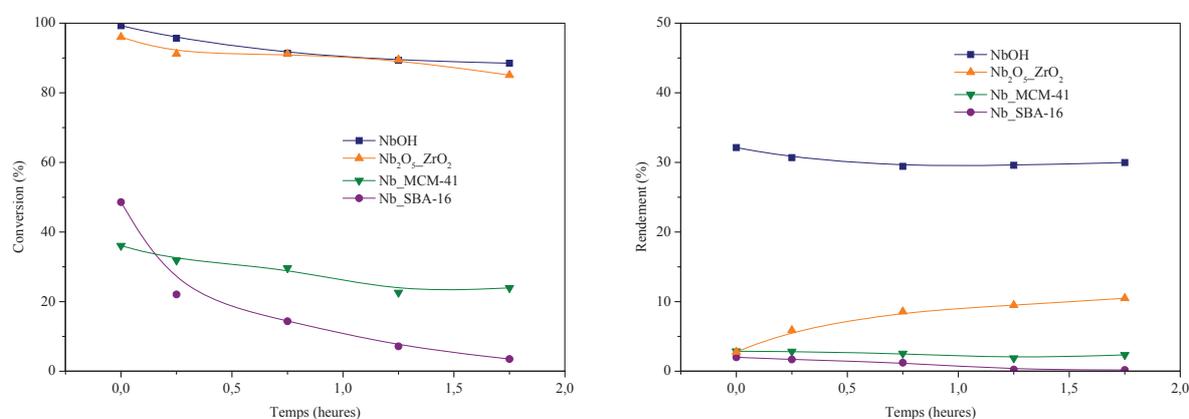


FIGURE 5.2 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du catalyseur.

Conditions : 1 g catalyseur, $150^\circ C$, $0,6 mL \cdot min^{-1}$, 100 % eau, 1 %pds xylose

efficaces pour déshydrater le xylose, la conversion de ce dernier étant de 30 % pour Nb@MCM-41. Concernant Nb@SBA-15, cette conversion du xylose diminue de 50 à 2 % en 2 heures de réaction. De plus, pour ces deux solides, le rendement en furfural est très faible et de l'ordre de 2 %. Le fait d'insérer le niobium dans une matrice ne paraît pas avantageux pour la réaction étudiée. A noter que 1 g de catalyseur a été employé pour tous les tests catalytiques, le pourcentage de niobium présent dans le réacteur n'est donc pas identique suivant ces différents matériaux, ce qui pourrait être une explication à la différence d'activité de ces catalyseurs (remarquable aussi sur les sélectivités en furfural). Ce résultat - la diminution de l'efficacité du niobium quand il est incrusté dans une matrice silicique - a été reporté dans la littérature par Garcia-Sancho *et al.* Pour obtenir en réacteur fermé la même gamme de conversion du xylose et de rendement en furfural, il leur a fallu appliquer des temps de réactions trois fois plus longs qu'avec NbOH seul [1, 2].

5.2.3 Influence de la température de calcination de NbOH

Après ces études, il s'avère que l'hydroxyde de niobium reste le solide le plus efficace pour déshydrater le xylose en furfural dans un réacteur continu dans les conditions standards choisies, permettant d'obtenir un rendement en furfural de l'ordre de 30 %.

Pour étudier l'influence qu'un traitement thermique pourrait avoir sur sa structure et sur ses propriétés catalytiques, l'hydroxyde de niobium a été calciné pendant 2 heures ($4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air, $8\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) à plusieurs températures (300, 500 et 600°C), analysé par diffraction des rayons X puis utilisé en tant que catalyseur pour déshydrater le xylose.

Les spectres DRX de ces différents solides obtenus sont présentés dans la Figure 5.3.

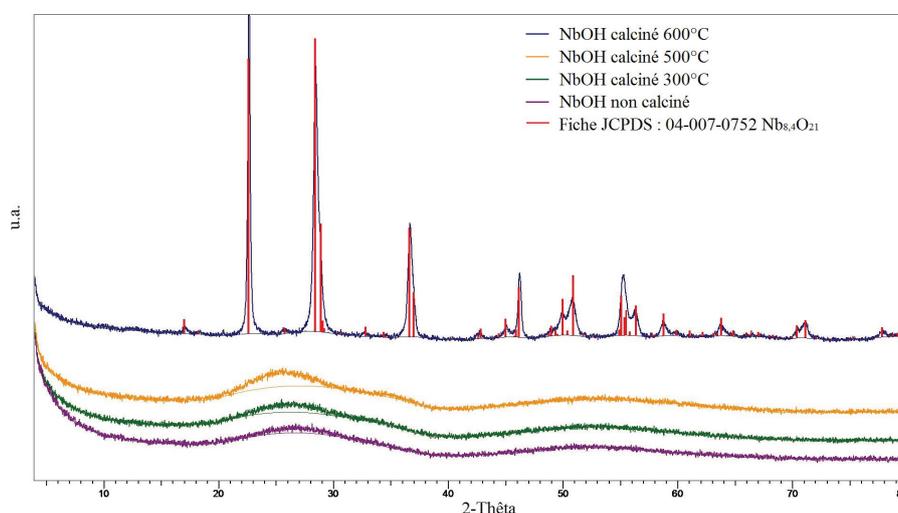


FIGURE 5.3 – Spectres DRX de l'hydroxyde de niobium calciné à différentes températures

D'après cette figure, seul l'hydroxyde de niobium calciné à 600°C est cristallisé. Il sera noté Nb_2O_5 par la suite. En dessous de 600°C , la forme amorphe du matériau est présente, identique à celle caractérisant l'hydroxyde de niobium initial. Ce résultat a déjà été reporté dans la littérature par Braga *et al.* et Garcia-Sancho *et al.* qui ont montré qu'une température de calcination inférieure à 450°C générerait une phase amorphe de l'oxyde de niobium. Au contraire, une température supérieure à 550°C est nécessaire pour obtenir la phase orthorhombique de Nb_2O_5 [3, 4].

Les deux solides calcinés à 300°C et 600°C sont utilisés pour transformer le xylose en réacteur continu dans les conditions standards. Les résultats sont regroupés dans la Figure 5.4.

Il apparaît que l'hydroxyde de niobium calciné à 300°C - qui est dans une phase amorphe comme l'hydroxyde de niobium initial - a le même comportement que NbOH, et mène ainsi à une conversion du xylose de l'ordre de 90 % et un rendement en furfural de l'ordre de 30 %. Par

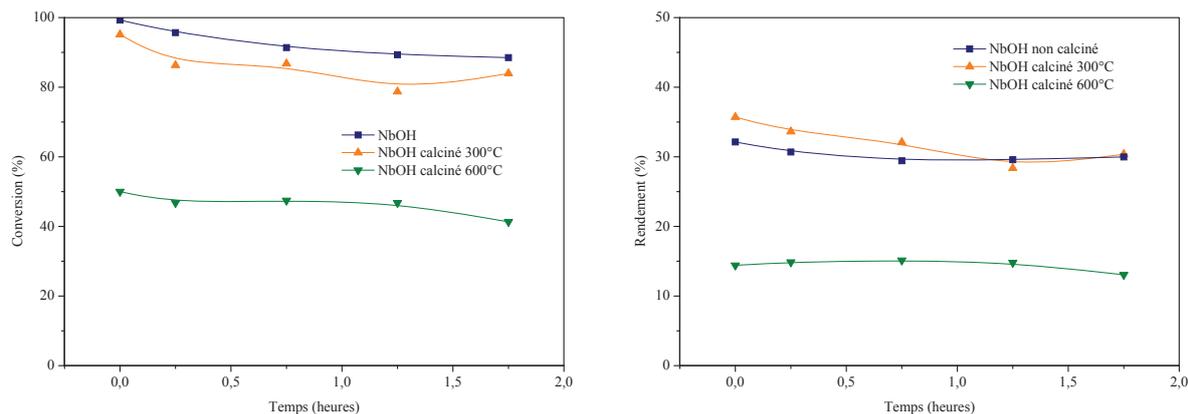


FIGURE 5.4 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du catalyseur.

Conditions : 1 g catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

contre, l'oxyde de niobium est moitié moins actif que l'hydroxyde : la conversion du xylose est limitée à 50 % et le rendement en furfural à 15 %.

Pour essayer de comprendre pourquoi la calcination du matériau entraînait une baisse d'activité, sans pour autant modifier ni sa sélectivité ni sa stabilité, des analyses comparatives ont été réalisées sur NbOH et Nb₂O₅, et sont présentées dans le Tableau 5.3.

 TABLE 5.3 – Caractéristiques physico-chimiques et acides de NbOH et Nb₂O₅

Catalyseur	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Nombre total de sites acides* (μmol.g ⁻¹)	Densité de sites acides (μmol.m ⁻²)	Q _{diff} ** (kJ.mol ⁻¹)
NbOH	144	403	2,8	140
Nb ₂ O ₅	10	27	2,7	153

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

Prétraitement : 5h à 150°C, 2°C.min⁻¹ pour NbOH et 2h à 400°C, 3°C.min⁻¹ pour Nb₂O₅

En regardant ces résultats d'analyse de surface BET et d'adsorption de NH₃ suivie par microcalorimétrie, il s'avère que la calcination de l'hydroxyde de niobium modifie les propriétés structurales, texturales et acides de ce solide. En effet, si la surface spécifique du matériau non calciné est de 144 m².g⁻¹, elle n'est que de 10 m².g⁻¹ après calcination à 600°C. Cette diminution de la surface BET serait associée au fait que la calcination entraîne une destruction de la structure microporeuse du solide par la coalescence des micropores. La surface mesurée serait ainsi caractéristique de la surface externe des cristallites composant le solide [4]. Le nombre total de sites acides diminue également et passe de 403 à 27 μmol.g⁻¹ après cristallisation. Il faut toutefois noter que ni la densité des sites acides ni leur force n'ont été modifiées significativement

par la calcination à 600°C.

Une analyse DRX du matériau après réaction a également été réalisée pour vérifier si le milieu aqueux ne modifiait pas la structure cristalline de Nb_2O_5 qui pourrait se re-hydroxyler au cours du temps et voir ses propriétés catalytiques évoluer. Les spectres DRX avant et après réaction sont donc présentés dans la Figure 5.5 et ne montrent aucun changement apparent de la cristallinité de Nb_2O_5 .

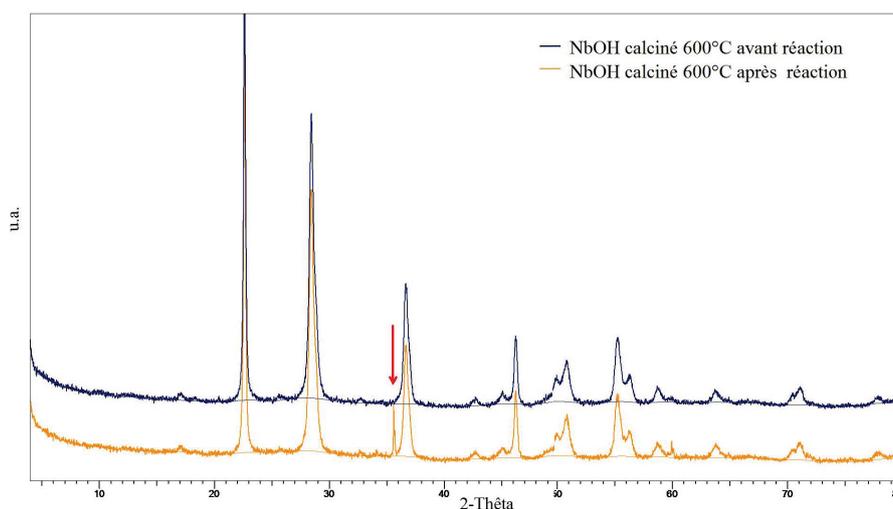


FIGURE 5.5 – Spectres DRX de l'hydroxyde de niobium calciné à 600°C avant et après réaction

Le pic supplémentaire observé sur le spectre du solide après réaction pour $2\theta = 35^\circ$ est dû à un reste de carbure de silicium (SiC) contenu dans le lit catalytique. Nb_2O_5 est donc stable d'un point de vue structural dans les conditions réactionnelles utilisées.

5.2.4 Conclusions préliminaires

D'après les résultats de ces tests conduits en réacteur continu avec différents catalyseurs (hydroxydes métalliques, solides à base de niobium dispersé, ou hydroxyde de niobium calciné à différentes températures), il s'avère que dans les conditions choisies, l'hydroxyde de niobium initial et non calciné est le plus efficace pour déshydrater le xylose en furfural (rendement à hauteur de 30 %). En effet, insérer le niobium dans une matrice silicique n'améliore pas son activité catalytique, ni la sélectivité en furfural obtenue. A iso-conversion du xylose, ce type de solide est moins sélectif en furfural. Enfin, la calcination de l'hydroxyde de niobium, menant à l'oxyde de niobium cristallisé, modifie largement ses propriétés acides et texturales et entraîne une diminution significative de son activité catalytique mais sans altérer la sélectivité en furfural.

Avant d'utiliser l'hydroxyde de niobium en tant que catalyseur de référence, une dernière

vérification est réalisée concernant la limitation diffusionnelle. Des tests catalytiques sont menés en faisant varier la masse de catalyseur introduit dans le réacteur en même temps que le débit volumique de la solution de xylose, en gardant un temps de contact constant. Ces tests ont été réalisés dans l'eau et dans l'acide acétique (Figure 5.6).

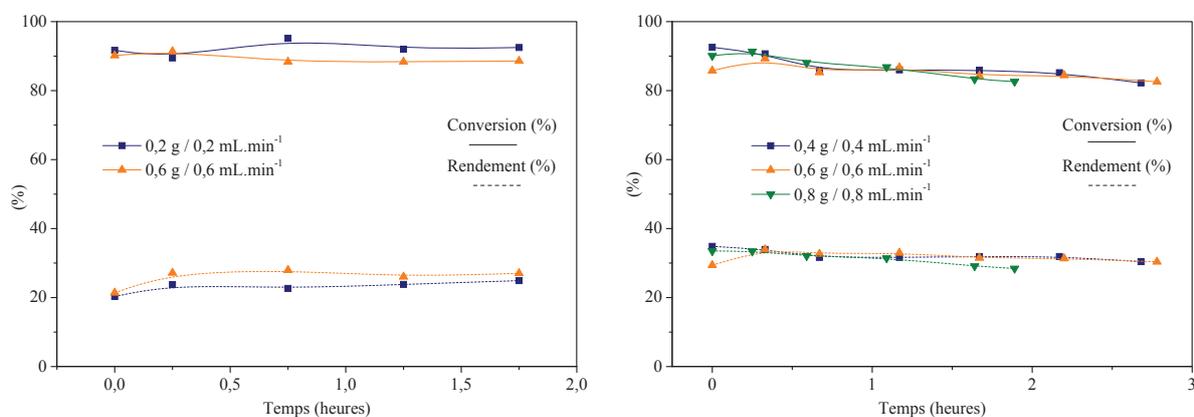


FIGURE 5.6 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Étude de la limitation diffusionnelle dans l'eau (gauche) et dans l'acide acétique 20 %pds (droite). Conditions : NbOH, 150°C, 1 %pds xylose

D'après ces figures et malgré des conversions du xylose élevées, les limitations diffusionnelles semblent être réduites dans ces conditions que ce soit dans le milieu purement aqueux ou en présence d'acide acétique aqueux (20 %pds). Dans tous les cas, le temps de contact est égal à $1,7 \text{ h} \cdot g_{\text{catalyseur}} \cdot g_{\text{xylose}}^{-1}$, et la masse du catalyseur et le débit sont variés d'autant. Ceci permet de conclure que les résultats obtenus concernant la conversion du xylose et le rendement en furfural ne sont pas affectés par une limitation diffusionnelle externe aux grains de catalyseur.

Un dernier test a été réalisé pour évaluer la stabilité du catalyseur sur une période de temps plus longue que celle habituellement utilisée. Les résultats sont présentés dans la Figure 5.7.

La réaction a été conduite sur 15 heures, avec un arrêt pendant la nuit, le réacteur n'étant pas équipé d'un dispositif permettant de récolter le liquide réactionnel pendant 12 heures. Dans les conditions de débit et de température employées, la conversion du xylose commence par être totale, pour ensuite diminuer et se stabiliser autour de 80 % après 7 heures de réaction. Par contre, après l'arrêt d'une nuit, la conversion du xylose se stabilise à 70 % environ. Le rendement en furfural reste constant à 30 % durant la durée de la réaction. De plus, la mesure du Carbone Organique Total est de l'ordre de 90 % quand l'activité se stabilise, peu de produits secondaires solides sont formés.

Selon certaines études présentes dans la littérature, l'hydroxyde de niobium est un catalyseur

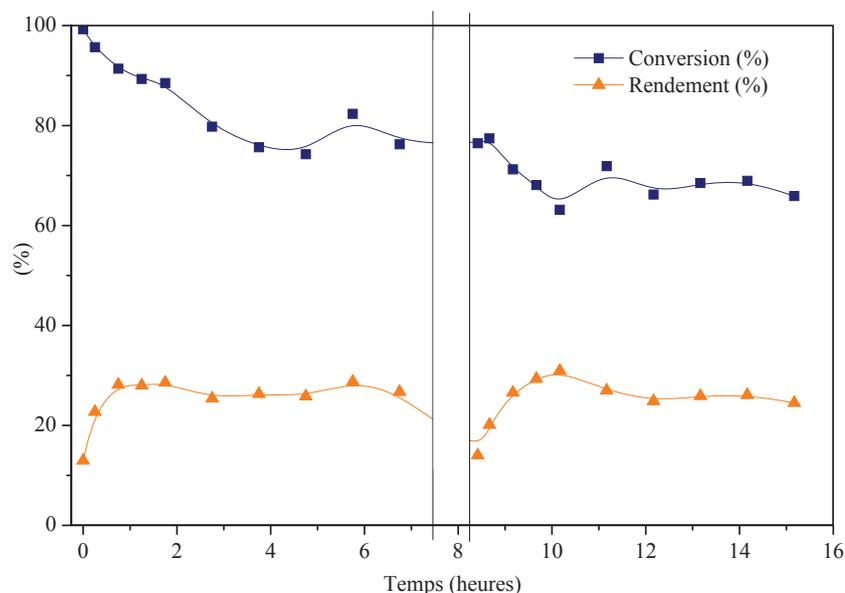


FIGURE 5.7 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Étude de la stabilité de NbOH.
Conditions : 1 g NbOH, 150°C, 100 % eau, 1 %pds xylose

avec une acidité majoritairement de Lewis qui mène principalement à l'isomérisation du xylose en xylulose. Ce dernier serait ensuite déshydraté en furfural par des sites acides de Brønsted [5]. Les résultats présentés dans la Figure 5.7 montrent que la sélectivité en furfural est stable mais limitée à 35 %, ce qui conforte le choix de tenter d'apporter des sites acides de Brønsted à la surface du catalyseur pour augmenter cette sélectivité.

Ainsi, pour la suite de ce chapitre, l'hydroxyde de niobium sera utilisé comme catalyseur de référence auquel des modifications seront apportées par échange anionique avec l'acide phosphorique.

5.3 Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de niobium modifiés par des phosphates

Il a été vu dans les précédents chapitres que l'hydroxyde de niobium permettait d'obtenir du furfural à hauteur de 30 % pour une conversion du xylose atteignant 90 % en réacteur continu. Afin d'améliorer ces résultats, et notamment la sélectivité, ce catalyseur va être modifié dans le but d'augmenter le nombre de sites acides de Brønsted à la surface du catalyseur. Le rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis mesuré précédemment est égal à 0,17 pour NbOH.

Des catalyseurs à base d'hétéropolyacide de type acide 12-tungstophosphorique et solubles

dans le solvant (DMSO) ont été utilisés pour déshydrater le xylose en furfural par Dias *et al.* et permettraient d'obtenir une sélectivité de 70 % en furfural pour une conversion de 86 % [6]. Par ailleurs, les phosphates de vanadium, de zirconium ou niobium ont été décrits dans la littérature comme des catalyseurs efficaces pour transformer le xylose en furfural. Les groupements phosphates présents sur ces solides permettraient d'augmenter la proportion des sites acides de Brønsted à la surface du catalyseur, augmentant ainsi le rendement en furfural. La conversion du xylose en xylulose serait quant à elle assurée par les sites acides de Lewis présents sur l'hydroxyde correspondant [7, 8].

Ainsi, l'idée suivie dans cette partie est de modifier l'hydroxyde de niobium en insérant du phosphore dans sa structure, et ceci dans le but d'augmenter la proportion de sites acides de Brønsted à sa surface. Cette méthode a déjà été testée à partir d'oxyde de niobium par Pholjaroen *et al.* et a montré son efficacité en milieu biphasique eau/toluène [9]. Plusieurs taux d'échange de l'acide seront testés afin de tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la réaction.

5.3.1 Synthèse des catalyseurs

Les catalyseurs à base d'hydroxyde de niobium ont été synthétisés par échange anionique avec l'acide phosphorique (H_3PO_4). Les calculs ont été faits en considérant qu'une mole d'hydroxyle de NbOH pouvait être échangée avec une mole d'anions phosphate de l'acide.

La quantité nécessaire d'acide est dissoute dans 40 mL d'eau contenus dans un ballon et dans lequel sont ajoutés 5 g d'hydroxyde de niobium. L'ensemble est agité pendant 20 min, puis la solution est filtrée et séchée à l'étuve (120°C) pendant 24 heures. Cinq échanges ont été réalisés, avec des teneurs en acide de 25, 50, 75, 100 % et avec un excès d'acide. Ensuite, le solide séché est séparé en deux lots, dont un seul est calciné à 600°C sous air (8 L.h^{-1}) avec une montée en température de 4°C.min^{-1} . Les solides, calcinés et non calcinés seront caractérisés et testés en réacteur continu. En effet, puisque la calcination de l'hydroxyde de niobium à 600°C entraîne sa cristallisation qui a un impact non négligeable sur son efficacité catalytique, son influence sera également étudiée sur ces catalyseurs.

5.3.2 Caractérisation des catalyseurs

Les matériaux préparés par échange anionique ont été analysés par différentes techniques permettant de caractériser leurs propriétés physico-chimiques et acides. Les résultats sont présentés ici et comparés avec les caractéristiques de l'hydroxyde de niobium ayant servi de base

pour l'échange et à celles de Nb_2O_5 , l'oxyde cristallin.

Les solides seront notés Nb-P-X et Nb-P-X-C pour les matériaux non calcinés et calcinés respectivement, avec X correspondant au pourcentage d'échange anionique théorique.

Afin d'attester de l'efficacité de l'échange, des analyses permettant de vérifier la présence du phosphore ont tout d'abord été effectuées comme l'analyse RMN du phosphore ^{31}P qui a été réalisée uniquement sur les matériaux calcinés. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 5.8.

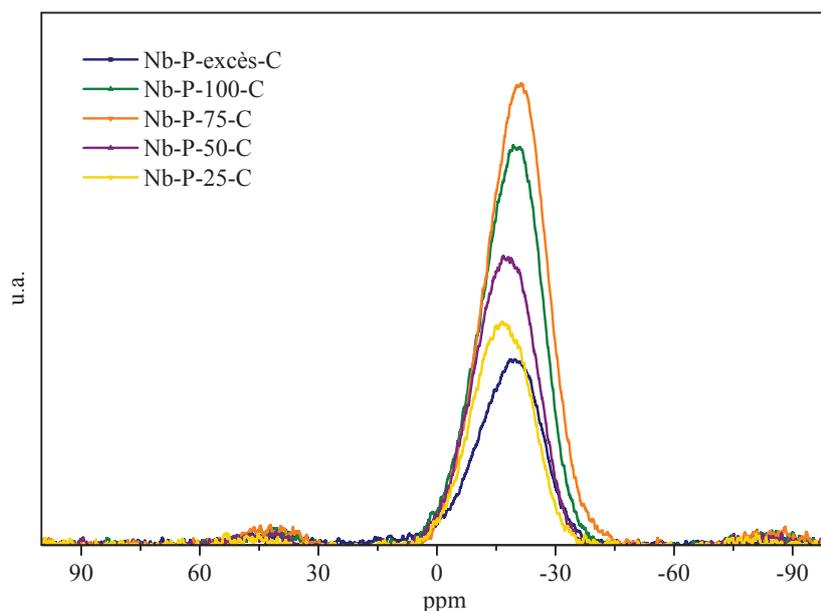


FIGURE 5.8 – Spectres RMN ^{31}P des matériaux préparés par échange anionique avec H_3PO_4 - Solides calcinés à 600°C

La présence du phosphore est claire, comme le montre la large composante centrée vers -19 ppm, et dont l'intensité est non proportionnelle à la teneur en phosphore. Le déplacement chimique de cette composante est légèrement modifié lorsque la teneur en phosphore baisse. Les bandes larges à 44 ppm et -86 ppm sont des bandes de rotation (distantes de 10KHz).

Afin de vérifier la structure de ces solides, des analyses DRX sont réalisées et présentées dans les Figures 5.9 et 5.10.

Sur la Figure 5.9 sont présentés les spectres DRX des matériaux préparés par échange anionique avant calcination. Tous ces matériaux sont plutôt amorphes, comme l'hydroxyde de niobium initial (Figure 5.3). Quand il est inséré aux taux d'échange théoriques de 25 et 50 %, l'acide phosphorique n'a pas induit la formation d'une phase cristalline observable par DRX. Par contre, à partir d'un taux d'échange de 75 %, et pour les valeurs supérieures, des pics appa-

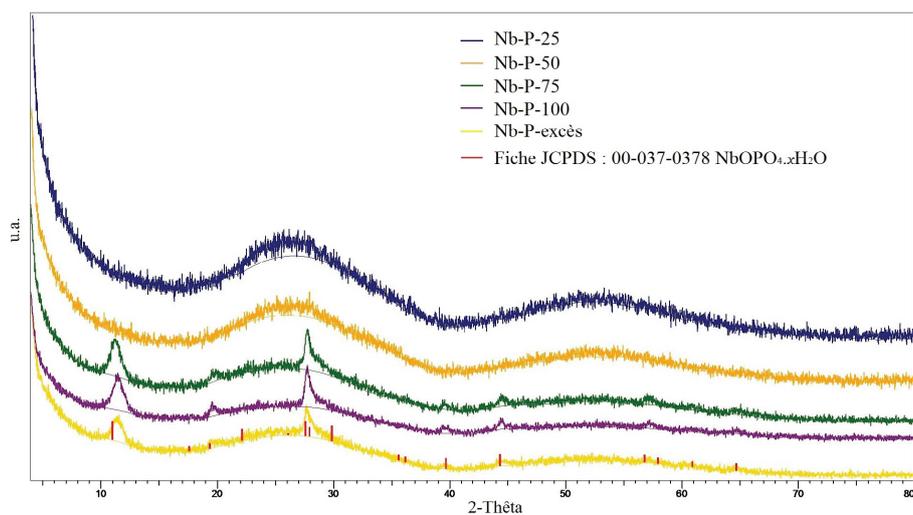


FIGURE 5.9 – Spectres DRX des différents matériaux préparés par échange anionique avec l'acide phosphorique - Solides non calcinés

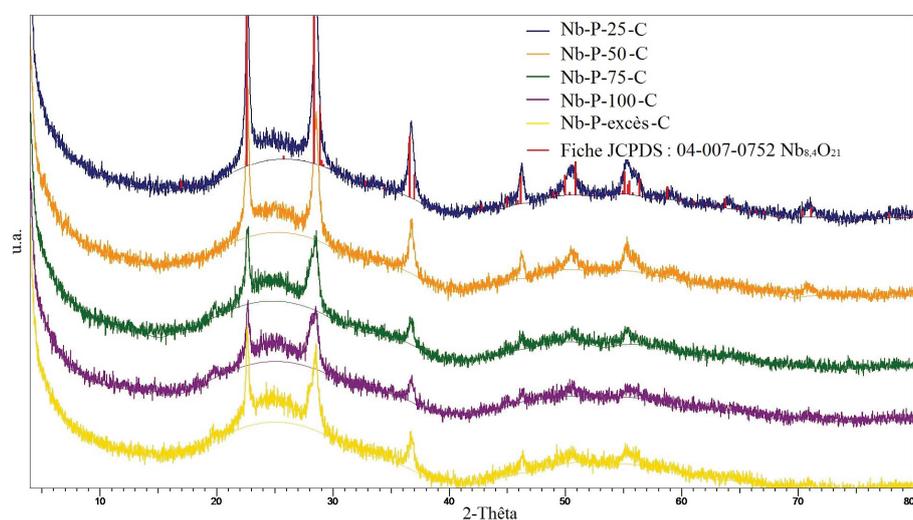


FIGURE 5.10 – Spectres DRX des différents matériaux préparés par échange anionique avec l'acide phosphorique - Solides calcinés à 600°C

raissent sur ces spectres qui correspondent à du phosphate de niobium hydraté $\text{NbOPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ces pics témoignent de l'efficacité de l'échange anionique sur les trois solides Nb-P-75, Nb-P-100 et Nb-P-excès.

En comparant les spectres des matériaux après calcination à 600°C (Figure 5.10), il apparaît que ces solides sont peu cristallisés en comparaison avec Nb_2O_5 . Toutefois, les pics présents sur ces spectres ont permis d'identifier la formation de Nb_2O_5 . Ceci laisse penser que l'échange a été efficace et a permis de bloquer certaines fonctions hydroxyles présentes à la surface des catalyseurs, limitant ainsi leur cristallisation en Nb_2O_5 . Si toutes les fonctions hydroxyles du solide initial avait été échangées comme prévu pour le solide Nb-P-excès, le solide serait totalement amorphe. Cette observation permet d'affirmer que l'échange anionique n'a pas été total, et n'a

probablement affecté que la surface des particules, ce qui sera vérifié par analyse élémentaire.

Dans le Tableau suivant 5.4 sont présentées les caractéristiques des solides obtenues par analyse chimique, adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie ainsi que les mesures de la surface BET.

Selon ce tableau, plusieurs points sont à remarquer. Les analyses élémentaires ont été réalisées en priorité sur les matériaux calcinés. Concernant ces résultats, il faut noter que le taux d'échange réel est largement inférieur au taux d'échange théorique visé. De plus, ces valeurs tendent à montrer que la capacité maximale d'échange de l'hydroxyde de niobium avec les ions phosphates correspond à une teneur de l'ordre de 7 %pds en phosphore. A l'exception de Nb-P-excès-C, le taux d'échange réel suit l'évolution du taux d'échange théorique. Le catalyseur préparé avec un excès d'acide phosphorique se retrouve avec une teneur en phosphate inférieure à celle contenue dans les matériaux Nb-P-100-C et Nb-P-75-C.

Ensuite, concernant la surface spécifique de ces matériaux, l'échange anionique a engendré une diminution générale de la surface BET des matériaux non calcinés. En effet, l'hydroxyde de niobium initial présente une surface de $144 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, et après échange, les matériaux ont une surface spécifique au maximum égale à $102 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Nb-P-100). Une tendance inattendue semble se dégager : moins de phosphore est introduit sur le solide, plus la surface BET diminue. L'échange anionique modifierait donc la surface du catalyseur, et celle-ci deviendrait d'autant plus petite que le taux d'échange serait faible. La tendance inverse est observée pour les matériaux calcinés, à la différence que Nb_2O_5 a une surface spécifique très faible et égale à $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Ainsi, plus la quantité de phosphore échangé augmente, plus la surface BET du solide augmente et est dans tous les cas supérieure à celle de Nb_2O_5 .

D'une manière générale, l'échange anionique a permis d'augmenter le nombre total de sites acides. En effet, pour les matériaux non calcinés, une acidité maximale de $603 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ est atteinte pour le solide échangé avec un taux d'échange théorique de 100 %. La calcination a un fort impact sur cette acidité, qui diminue pour atteindre $155 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ pour le solide Nb-P-100-C. En comparaison avec NbOH et Nb_2O_5 , les matériaux synthétisés possèdent un plus grand nombre de sites acides par gramme de catalyseur. Une corrélation est observée entre le taux d'échange réel et le nombre total de sites mesurés sur les solides. En effet, plus le taux d'échange en phosphate est élevé, plus le nombre de sites acides est élevé. Mais cette observation est à nuancer, certains solides y échappant. Concernant les matériaux calcinés, le classement des solides en fonctions du nombre croissant de sites acides par gramme de catalyseur est le suivant :

TABLE 5.4 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs à base de niobium préparés avec H_3PO_4

Catalyseur	Taux d'échange réel (%pds)	Teneur en phosphore (%pds)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Nombre total de sites acides* ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	Densité de sites acides ($\mu mol \cdot m^{-2}$)	Q_{diff}^{**} ($kJ \cdot mol^{-1}$)
NbOH	-	-	144	403	2,8	140
Nb-P-25	-	-	65	325	5,0	137
Nb-P-50	-	-	67	410	6,1	147
Nb-P-75	-	-	84	-	-	-
Nb-P-100	-	-	102	603	6,1	150
Nb-P-excès	-	-	93	570	6,1	135
Nb_2O_5	-	-	10	27	2,7	153
Nb-P-25-C	6,0	3,1	53	102	1,9	151
Nb-P-50-C	8,7	4,5	51	92	1,8	142
Nb-P-75-C	13,4	6,9	61	151	2,5	150
Nb-P-100-C	13,7	7,1	77	155	2,0	149
Nb-P-excès-C	11,9	6,2	69	149	2,2	151

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à $80 kJ \cdot mol^{-1}$

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

Prétraitement : 5 h à $150^\circ C$, $2^\circ C \cdot min^{-1}$ pour les solides initiaux, 2 h à $400^\circ C$, $3^\circ C \cdot min^{-1}$ pour les calcinés

$\text{Nb}_2\text{O}_5 < \text{Nb-P-25-C} \simeq \text{Nb-P-50-C} < \text{Nb-P-75-C} < \text{Nb-P-excès-C} < \text{Nb-P-100-C}$.

Par ailleurs, l'échange des ions phosphates a sensiblement augmenté la densité des sites acides des solides non calcinés alors que les solide calcinés présentent une densité de sites acides équivalente à celle de Nb_2O_5 après échange.

Pour comparer la force de ces sites acides, il faut tenir compte de la chaleur différentielle mesurée à mi recouvrement pour chacun de ces catalyseurs. Les courbes de calorimétrie correspondantes sont données dans la Figure 5.11 pour les solides non calcinés et dans la Figure 5.12 pour ceux calcinés à 600°C .

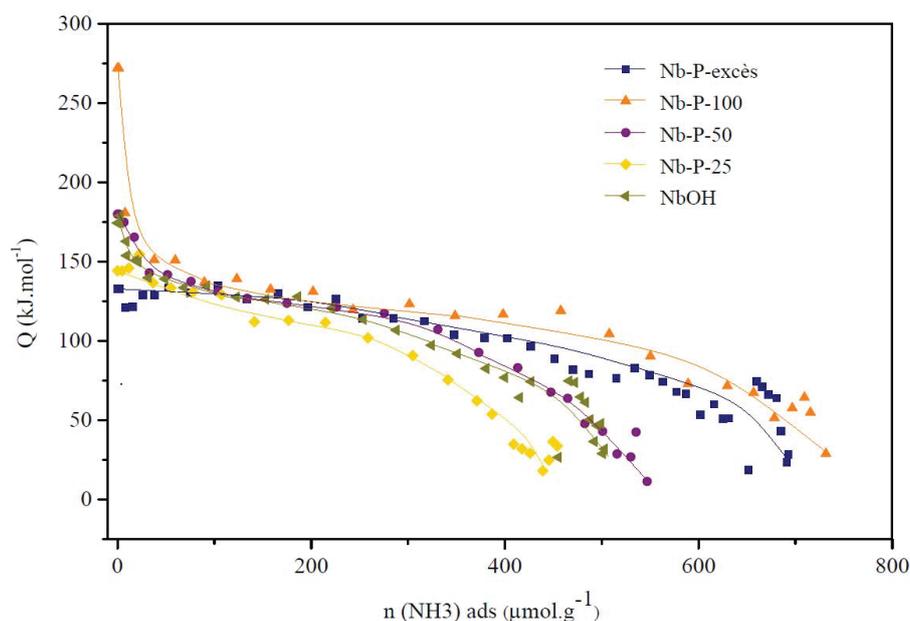


FIGURE 5.11 – Chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C des différents matériaux préparés par échange anionique de NbOH avec l'acide phosphorique - Solides non calcinés. *Prétraitement* : 5h à 150°C , rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5}torr

D'une manière générale, et comme ce qui avait été remarqué précédemment, les matériaux non calcinés ont largement plus de sites acides que ceux qui ont été calcinés à 600°C . Par contre, la force de ces sites acides n'est pas très influencée par l'échange anionique, ni par la calcination. En effet, la chaleur différentielle mesurée à mi-recouvrement était de $140\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour NbOH et est du même ordre de grandeur pour les autres matériaux préparés avec l'acide phosphorique.

D'un point de vue de l'acidité des matériaux, l'échange anionique avec l'acide phosphorique a donc permis d'augmenter le nombre total de sites acides des matériaux mais sans en changer la force.

Une analyse du type d'acidité (Lewis ou Brønsted) a été réalisée sur Nb-P-50 et Nb-P-50-C par adsorption de pyridine suivie par infrarouge. Elle est comparée à celle réalisée sur NbOH et

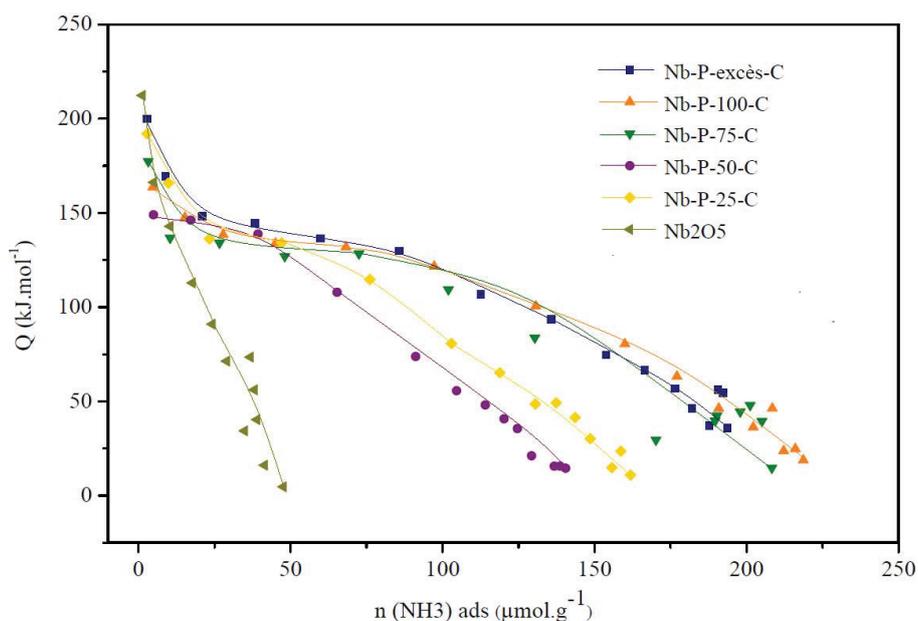


FIGURE 5.12 – Chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C des différents matériaux préparés par échange anionique de NbOH avec l'acide phosphorique - Solides calcinés à 600°C . *Prétraitement* : 2h à 400°C , rampe de $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5}torr

présentée dans la Figure 5.13.

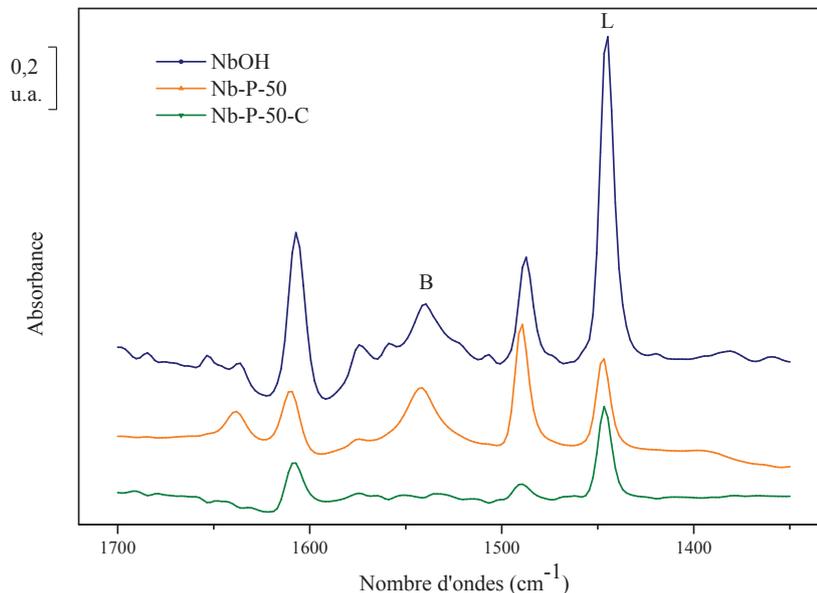


FIGURE 5.13 – Adsorption de pyridine suivie par infrarouge, 150°C , NbOH , Nb-P-50 et Nb-P-50-C . *Prétraitement* : 2h à 400°C , $3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour Nb-P-50-C et 5 h à 150°C , $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ pour NbOH et Nb-P-50 ; adsorption de pyridine à T_{amb} , désorption pendant 30min puis désorption à 150°C pendant 30 min, $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

D'après ces spectres, suite à l'échange anionique avec H_3PO_4 , le type d'acidité à la surface du catalyseur Nb-P-50 a évolué. En effet, le rapport sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis

a augmenté, passant de 0,17 pour NbOH à 0,70 pour Nb-P-50. De plus, sur le spectre de NbOH, des bandes à 1575 et 1555 cm^{-1} pourraient traduire la présence de pyridine retenue par liaisons hydrogène [10]. La bande à 1575 cm^{-1} est à peine perceptible sur le solide Nb-P-50, prétraité à basse température comme NbOH avant l'adsorption de pyridine.

De plus, le spectre du catalyseur Nb-P-50 prétraité à 150°C pendant 5 heures avant adsorption de pyridine montre une fine bande à 3660 cm^{-1} qui n'est pas observée sur le spectre de Nb-P-50-C. Cette bande est attribuée aux vibrations d'élongation ν O-H des groupes hydroxyles associés aux espèces phosphates.

Cette analyse de spectroscopie infrarouge permet de remarquer encore une fois que la calcination modifie l'acidité du catalyseur, l'acidité de Brønsted du solide Nb-P-50-C ayant très fortement diminué par rapport à celle de Nb-P-50. Le rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis est passé de 0,70 à 0,05. Pholjaroen *et al.* ont mesuré un rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis égal à 0,32 à la surface de leur catalyseur préparé à partir d'oxyde de niobium hydraté et d'acide phosphorique [9]. La voie de synthèse utilisée semble fournir une plus grande acidité de Brønsted au matériau étudié. De La Cruz *et al.* ont proposé une structure des sites acides de Brønsted et de Lewis potentiellement présents à la surface d'un catalyseur à base de niobium phosphaté (Figure 5.14) [11].

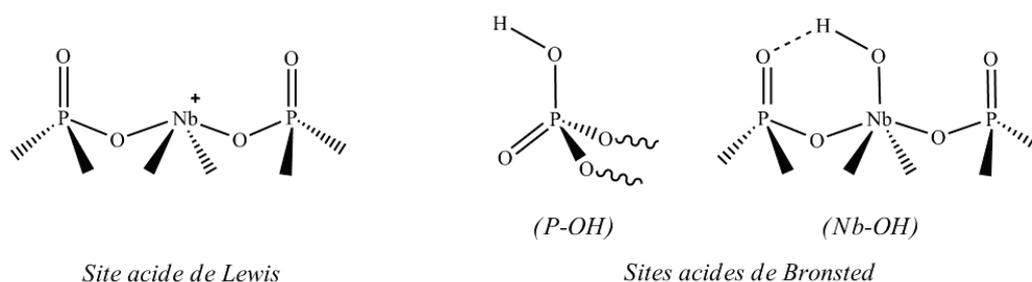


FIGURE 5.14 – Structure des sites acides de Lewis et de Brønsted présents à la surface du catalyseur phosphaté [11]

Ainsi, l'échange anionique a été concluant dans le sens où la proportion des sites acides de Brønsted à la surface du catalyseur non calciné a augmenté.

5.3.3 Conclusions partielles

Des catalyseurs à base d'hydroxyde de niobium ont été préparés par échange anionique avec l'acide phosphorique dans le but de modifier les propriétés catalytiques du solide et ce, afin d'améliorer son efficacité lors de la réaction de déshydratation du xylose en furfural.

Globalement le taux d'échange réel mesuré par analyse élémentaire est largement inférieur au taux d'échange théorique visé et ce, pour tous les précurseurs utilisés. Fait remarquable, cette procédure a entraîné une diminution de la surface BET dans le cas des matériaux non calcinés en comparaison avec NbOH. Au contraire, c'est l'augmentation de cette surface spécifique qui est observée dans le cas des matériaux calcinés en comparaison avec Nb₂O₅. De plus, le nombre total de sites acides présents à la surface du catalyseur a augmenté en comparaison avec le solide initial et ce, d'autant plus que le taux d'échange était important. Une analyse de l'adsorption de pyridine suivie par infrarouge a permis de monter le changement du type d'acidité à la surface du catalyseur. Le rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis est ainsi passé de 0,17 pour NbOH à 0,70 pour Nb-P-50 et 0,05 pour Nb-P-50-C.

Ces matériaux ont des propriétés texturales et acides différentes de celles observées pour l'hydroxyde de niobium. Ils seront donc utilisés pour déshydrater le xylose en furfural en réacteur continu et en milieu aqueux dans les conditions standards précédemment établies.

5.4 Tests catalytiques en réacteur continu

Dans cette partie, le milieu aqueux sera exclusivement étudié, et les conditions standards de réaction définies auparavant seront appliquées (1 g de catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹).

Les résultats des tests catalytiques réalisés avec les solides non calcinés sont regroupés dans la Figure 5.15 et ceux avec les matériaux calcinés dans la Figure 5.16.

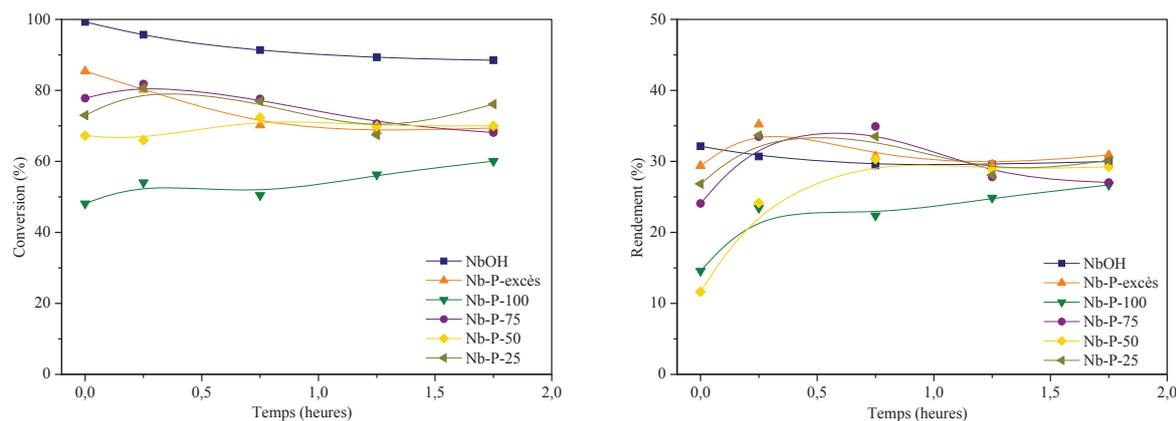


FIGURE 5.15 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du catalyseur Nb-P-X.
 Conditions : 1 g catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

D'une manière générale et d'après ces figures, les **matériaux phosphatés non calcinés** semblent moins efficaces pour convertir le xylose que l'hydroxyde de niobium. En effet, si NbOH permettait d'obtenir une conversion du xylose de l'ordre de 90 %, celles obtenues avec ces maté-

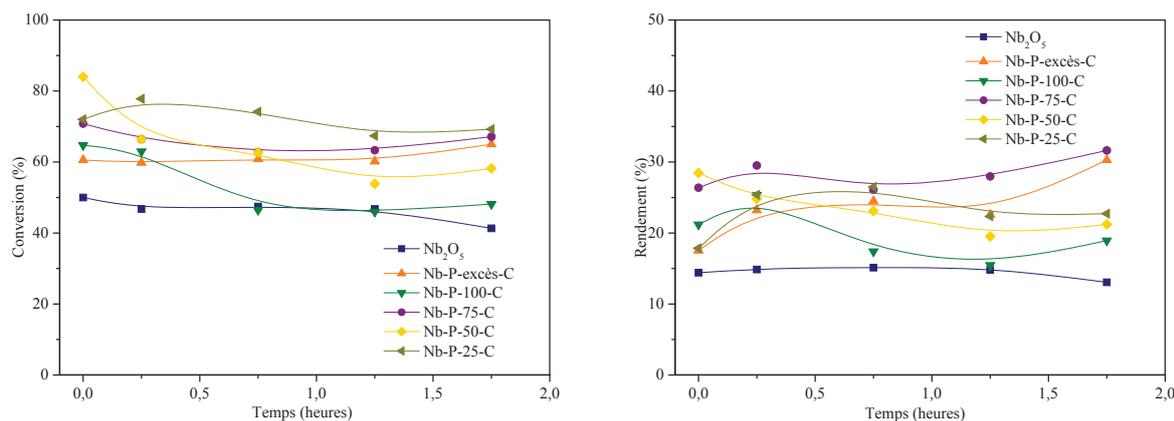


FIGURE 5.16 – Conversion du xylose et rendement en furfural - Influence du catalyseur Nb-P-X-C. *Conditions* : 1 g catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

riaux phosphatés sont inférieures à 80 %. Il apparaît également que les matériaux phosphatés non calcinés sont légèrement moins stables que l'hydroxyde de niobium, leur comportement évoluant au cours du temps. Concernant le rendement en furfural, une période transitoire est observée dans la majorité des cas, pour ensuite se stabiliser en fin de réaction. Le rendement en furfural final observé est quasiment identique pour les matériaux non calcinés et pour NbOH et est de l'ordre de 30 %.

Ainsi, pour cette série de matériaux amorphes, la conversion du xylose est abaissée d'autant plus que la teneur en phosphore du catalyseur est importante sans toutefois modifier le rendement en furfural. Ainsi, la sélectivité en furfural augmente en comparaison avec celle obtenue avec NbOH. Elle passe de 33 % avec NbOH à 38, 44 et 50 % avec Nb-P-75, Nb-P-50 et Nb-P-100 respectivement.

L'adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge réalisée sur Nb-P-50 a montré que l'acidité de Brønsted du solide avait largement augmenté, le rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis passant de 0,17 pour NbOH à 0,70 après l'échange, le nombre total de sites acides pour ce matériau n'ayant pas sensiblement changé, passant de 403 à 410 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivement. Ainsi, c'est surtout la nature de l'acidité du matériau qui a été modifiée. La diminution du nombre de sites acides de Lewis à la surface du catalyseur pourrait donc expliquer la baisse de la conversion du xylose en comparaison avec NbOH, l'isomérisation xylose-xylulose était moins favorisée. En parallèle, l'augmentation du nombre de sites acides de Brønsted permet de justifier la non-évolution du rendement en furfural. Ainsi, la balance entre le nombre de sites acides de Lewis et ceux de Brønsted pourrait être prépondérante pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural.

Concernant les **matériaux phosphatés calcinés**, les observations sont différentes. Ces matériaux sont comparés à l'oxyde de niobium Nb_2O_5 . La conversion du xylose observée pour la série de solide est supérieure à celle obtenue avec Nb_2O_5 qui était de l'ordre de 50 %. Là encore, il est difficile d'établir une corrélation claire entre ces résultats catalytiques et les propriétés acides des solides. Toutefois la calcination des solides modifiés avec l'acide phosphorique a permis d'augmenter leur efficacité catalytique puisque tous permettent d'obtenir une conversion du xylose et en rendement en furfural supérieurs à ceux atteints avec Nb_2O_5 . Le rendement en furfural maximal pour cette série de matériaux calcinés est obtenu pour Nb-P-75-C - qui possède le plus de site acides de la série, $155 \mu\text{mol.g}^{-1}$ - et est de l'ordre de 30 %, identique au rendement obtenu pour les matériaux non calcinés. Par ailleurs, la sélectivité en furfural atteinte avec ces solides s'est améliorée en comparaison avec Nb_2O_5 , passant de 28 à 41 % pour Nb-P-75-C, la conversion du xylose ayant également augmenté.

Selon les résultats obtenus par adsorption de pyridine suivie par FT-IR et présentés sur la Figure 5.13, le solide Nb-P-50-C ne possède qu'une acidité de Lewis. Par ailleurs, les résultats de calorimétrie présentés sur la Figure 5.12 montrent que tous les solides échangés et calcinés présentent un nombre de sites acides significativement supérieur à Nb_2O_5 . Il est raisonnable de penser que l'augmentation du nombre total de sites acides soit due à une augmentation du nombre de sites de Lewis en référence au catalyseur Nb-P-50-C. Logiquement, il est juste de proposer que l'augmentation de l'activité de cette série de catalyseurs est reliée à l'augmentation totale du nombre de sites acides de Lewis. En outre, le rendement en furfural a augmenté en comparaison avec Nb_2O_5 alors que l'acidité de Brønsted de ce solide est très faible. Ainsi, la déshydratation du xylose en furfural serait gouvernée par le nombre total de sites acides de Lewis à la surface du matériau. Ces résultats observés avec les solides calcinés laissent penser qu'en présence de sites acides de Lewis suffisants et aptes à isomériser le xylose en xylulose, l'acidité de Brønsted nécessaire à la formation du furfural pourrait être générée *in situ* à l'interface eau- Nb_2O_5 ou alors les ions hydroxonium présents dans l'eau surchauffée seraient suffisants.

A noter que le bilan carbone obtenu par analyse du Carbone Organique Total donne - après 2 heures de réaction - des bilans proches voire supérieurs à 90 % (Tableau 5.5).

TABLE 5.5 – Bilan matière en fin de réaction. *Conditions* : 1 g catalyseur, 150°C, 0,6 mL.min⁻¹, 100 % eau, 1 %pds xylose

Catalyseur	Bilan matière (%pds)
Nb-P-50	88
Nb-P-50-C	91
Nb-P-excès	95
Nb-P-excès-C	90

5.5 Conclusions

Suite aux résultats satisfaisants obtenus avec l'hydroxyde de niobium en réacteur fermé ainsi qu'en réacteur continu, d'autres hydroxydes métalliques (AlOH et ZrOH) ont été évalués lors de la déshydratation du xylose en furfural, sans toutefois apporter d'amélioration par rapport à NbOH. Ensuite, plusieurs catalyseurs à base de niobium supporté ont été évalués mais le fait d'incruster le niobium dans une matrice silicique n'a pas d'effet bénéfique sur la réaction dans les conditions utilisées. Il faut tout de même nuancer ces propos puisque la masse de catalyseur introduite dans le réacteur est d'1 g à chaque fois, et donc la teneur en niobium n'est pas équivalente dans tous les cas. Par contre, le fait de calciner NbOH à 600°C modifie de manière drastique ses propriétés, à la fois acides, structurales et texturales avec pour conséquence une efficacité catalytique divisée par deux en comparaison avec l'hydroxyde.

Dans le but de modifier la balance sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis à la surface des catalyseurs NbOH et Nb₂O₅ qui sont majoritairement des acides de Lewis, des échanges anioniques ont été réalisés avec l'acide phosphorique. Ces matériaux calcinés à 600°C et non calcinés ont été caractérisés et évalués en milieu aqueux en réacteur continu dans les conditions standards.

Il a été observé que la teneur en phosphore réellement échangée dans le solide obtenu correspondait à une capacité d'échange maximale de 7 % en poids de phosphore, mais la méthode d'insertion du phosphate par échange anionique a été concluante.

Les résultats des caractérisations des propriétés acides montrent que les solides préparés par échange anionique avec l'acide phosphorique présentent une augmentation du nombre total de sites acides et un changement du type d'acidité. Le rapport des sites acides de Brønsted/sites acides de Lewis passe ainsi de 0,17 pour NbOH à 0,70 pour Nb-P-50. Par contre, après calcination à 600°C, le solide montre aussi une augmentation du nombre total de sites acides par rapport à

Nb_2O_5 , mais cette augmentation est associée à une augmentation de l'acidité de Lewis.

De manière générale pour les solides Nb-P-X non calcinés qui présentent une acidité globale augmentée, la conversion du xylose est inférieure à celle obtenue avec l'hydroxyde de niobium initial alors que le rendement en furfural est du même ordre. Ainsi, la diminution du nombre de sites acides de Lewis responsables de l'isomérisation xylose-xylulose peut expliquer la baisse de la conversion du xylose alors que l'augmentation du nombre de sites acides de Brønsted permet de déshydrater plus efficacement le xylulose en furfural. La sélectivité en furfural est ainsi augmentée et passe de 33 % avec NbOH à 50% au maximum avec Nb-P-100 (la conversion du xylose est abaissée et le rendement furfural maintenu à 30 %). Ceci met en lumière l'importance de la balance entre les sites acides de Lewis (isomérisation xylose-xylulose) et les sites acides de Brønsted (déshydratation du xylulose en furfural). A l'inverse, le dopage par le phosphate suivi d'une calcination à 600°C fournit des catalyseurs possédant un nombre accru de sites acides de Lewis par rapport à Nb_2O_5 , en accord avec l'augmentation d'activité observée. Il est supposé que l'acidité de Brønsted utile pour la déshydratation du xylulose en furfural puisse être générée *in situ* à l'interface eau/ Nb_2O_5 ou simplement fournie par le milieu aqueux surchauffé.

Bibliographie

- [1] C. Garcia-Sancho, I. Agirrezabal-Telleria, M. B. Guemez, and P. Maireles-Torres. Dehydration of D-xylose to furfural using different supported niobia catalysts. *Appl. Catal., B*, 152-153 :1–10, 2014.
- [2] C. Garcia-Sancho, I. Sadaba, R. Moreno-Tost, J. Merida-Robles, J. Santamaria-Gonzalez, M. Lopez-Granados, and P. Maireles-Torres. Dehydration of xylose to furfural over MCM-41-supported niobium-oxide catalysts. *ChemSusChem*, 6(4) :635–642, 2013.
- [3] V.S. Braga, J.A. Dias, S.C.L. Dias, and J.L. de Macedo. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂-Al₂O₃ : Preparation and structural characterization. *Chem. Mater.*, 17(3) :690–695, 2005.
- [4] C. Garcia-Sancho, J. M. Rubio-Caballero, J. M. Merida-Robles, R. Moreno-Tost, J. Santamaria-Gonzalez, and P. Maireles-Torres. Mesoporous Nb₂O₅ as solid acid catalyst for dehydration of D-xylose into furfural. *Catal. Today*, page Ahead of print, 2014.
- [5] I. Agirrezabal-telleria, C. Garcia-Sancho, P. Maireles-torres, and P.L. Arias. Dehydration of xylose to furfural using a lewis or bronsted acid catalyst and N₂ stripping. *Cuñhua Xuebao*, 34 :1402–1406, 2013.
- [6] A.S. Dias, M. Pillinger, and A.A. Valente. Liquid phase dehydration of d-xylose in the presence of Keggin-type heteropolyacids. *Appl. Catal., A*, 285(1-2) :126–131, 2005.
- [7] I. Sadaba, S. Lima, A.A. Valente, and G.M. Lopez. Catalytic dehydration of xylose to furfural : vanadyl pyrophosphate as source of active soluble species. *Carbohydr. Res.*, 346(17) :2785–2791, 2011.
- [8] L. Cheng, C. Guo, X. Song, G. Yu, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, and W. Ding. High performance mesoporous zirconium phosphate for dehydration of xylose to furfural in aqueous-phase. *RSC Adv.*, 3(45) :23228–23235, 2013.
- [9] B. Pholjaroen, N. Li, Z. Wang, A. Wang, and T. Zhang. Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. *J. Energy Chem.*, 22(6) :826–832, 2013.
- [10] P. Pichat. Contribution à l'étude de l'adsorption de l'ammoniac et de la pyridine sur des oxydes isolants à l'aide de la spectrométrie infrarouge. Thèse de doctorat, Université Lyon 1, 1966.
- [11] M.H.C. de la Cruz, J.F.C. da Silva, and E.R. Lachter. Catalytic activity of niobium phosphate in the Friedel-Crafts reaction of anisole with alcohols. *Catal. Today*, 118(3-4) :379–384, 2006.

Chapitre 6

Cas particulier des catalyseurs carbonés

Résumé

Les bonnes performances catalytiques de la résine Amberlyst 70 - en terme de sélectivité en furfural - décrites dans le quatrième chapitre ont conduit à étudier plus en détail les matériaux carbonés sulfonés pour la déshydratation du xylose en furfural. Dans ce dernier chapitre est présentée une nouvelle gamme de catalyseurs préparés à partir d'épicéa broyé et pyrolysé. La méthode de préparation de ces solides est optimisée afin de les acidifier à l'aide d'acides carboxyliques. Une fois caractérisés, les propriétés catalytiques de ces matériaux sont évaluées en réacteur fermé tout d'abord, et comparées à celles d'un charbon commercial. Ensuite, ce charbon pyrolysé est évalué en réacteur continu, et les conditions optimales d'utilisation de ce solide sont recherchées, notamment en l'associant avec un milieu homogène acide carboxylique aqueux. Dans tous les cas, les solides évalués sont caractérisés en fin de réaction pour apporter des éléments utiles à la compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la déshydratation du xylose en furfural.

6.1 Introduction

Parmi les catalyseurs étudiés dans les chapitres précédents, l'hydroxyde de niobium est un catalyseur très réactif mais présente une sélectivité limitée en furfural alors que l'Amberlyst 70, catalyseur à base de résine polystyrène sulfonée, est moins active mais plus sélective. L'idée est à présent de tenter de développer des solides acides innovants et bio-sourcés pour concurrencer les meilleurs catalyseurs déjà existants pour déshydrater le xylose en furfural. Les solides carbonés sont réputés pour être efficaces et stables en milieu aqueux, en particulier grâce à leur surface hydrophobe, et ont la capacité de se présenter sous différentes structures telles que des feuillets, des tubes ou des sphères. De plus, ces matériaux sont présents sous forme cristalline ou amorphe, cette dernière étant plus encline à la fonctionnalisation [1].

Les groupements sulfoniques sont souvent choisis pour fonctionnaliser des charbons en les faisant réagir à la structure carbonée - faite de polycycles aromatiques - par des liaisons covalentes. Ces dernières années, des progrès ont été réalisés concernant la synthèse de ces charbons sulfonés. Deux méthodes sont décrites en particulier dans la littérature. La première met en avant la sulfonation de matériaux ayant subi une carbonisation incomplète tels que le glucose, la cellulose, le sucrose ou encore l'amidon [2, 3]. La deuxième méthode consiste à carboniser de manière incomplète des matériaux sulfoaromatiques [4].

Ces matériaux sont décrits comme étant plus efficaces qu'une zircone sulfatée, l'Amberlyst 15 ou l'acide niobique lors de la transestérification d'huiles végétales par exemple [5–7]. En 2004, Hara *et al.* ont tenté de greffer des fonctions sulfoniques sur des matériaux carbonés (issus de composés aromatiques) pour obtenir un acide solide pouvant être utilisé en tant que catalyseur hétérogène et possédant des propriétés similaires à celles de l'acide homogène à température ambiante. Cependant, les auteurs rapportent une solubilisation des espèces sulfoniques quand le solide est utilisé dans de l'eau à partir de 50°C [4]. Quand des matrices telles que la SBA-15 ou de la silice sont utilisées pour préparer le matériau carboné, les solides ainsi formés sont stables et aucune dissolution des espèces acides (sulfonique ou phosphorique) est observée selon certains [5, 8], alors que d'autres auteurs ont décrit leur instabilité en milieux aqueux [9].

L'utilisation de matières premières végétales telles que la cellulose ou l'amidon pour la synthèse de ces catalyseurs permettrait d'étendre leurs applications à l'échelle industrielle grâce à leurs coûts de production bas [10]. L'acide phosphorique est également un réactif approprié pour améliorer les propriétés acides des matériaux carbonés calcinés, au même titre que l'acide sulfu-

rique. Par exemple, une étude sur les noyaux de cerise menée par Olivares-Marín *et al.* a permis de montrer l'efficacité du greffage de l'acide phosphorique, et également l'avantage des solides méso ou macroporeux vis-à-vis de solides microporeux pour ce même greffage [11].

Il a été montré dans le deuxième chapitre de cette thèse qu'associer un milieu acide carboxylique - et en particulier l'acide acétique aqueux (20% pds) - à un solide acide permettrait de créer un effet de synergie entre les deux acides homogène et hétérogène pour la déshydratation du xylose en furfural. Les raisons proposées sont une coopération entre les sites catalytiques de surface et l'acide homogène et/ou la modification des propriétés du milieu liquide par le co-solvant organique qui favoriserait les phénomènes de surface au détriment des transformations en phase homogène, peu sélectives. Dans cette thèse, le milieu acide carboxylique aqueux concentré seul s'est montré performant pour déshydrater le xylose en furfural mais requiert des températures de réaction relativement élevées (180°C) alors que leurs homologues homogènes sulfonés sont actifs dès 150°C. La réaction de déshydratation du xylose en furfural étant étudiée en milieu aqueux à des températures supérieures ou égales à 150°C, la recherche de catalyseurs solides sulfonés a été écartée, en raison du risque de lixiviation.

Ainsi, dans le but d'hétérogénéiser le milieu acide carboxylique, des nouveaux catalyseurs carbonés acidifiés par des groupes carboxyliques sont préparés. Ces matériaux pourraient aussi présenter l'avantage d'être dotés d'une surface relativement hydrophobe, paramètre supposé important dans les performances de l'Amberlyst 70. Pour toutes ces raisons, de la sciure d'épicéa est pyrolysée et le charbon obtenu est traité avec différents acides carboxyliques en référence à l'acide acétique. Dans ce chapitre seront donc présentées la synthèse et la caractérisation de ces catalyseurs ainsi que leur réactivité dans la déshydratation du xylose en furfural.

6.2 Synthèse et caractérisation des catalyseurs carbonés acides

6.2.1 Préparation du charbon

La première étape de la synthèse des charbons carboxylés consiste en la préparation du support carboné. Pour cela, de la sciure d'épicéa a été utilisée dont plus de 60% des particules ont une taille inférieure à 0,6 mm. Elle a été pyrolysée sous flux descendant d'azote (8L.h⁻¹) pendant 5 heures à différentes températures variant de 300 à 600°C avec une montée en température de 5°C.min⁻¹. Cette procédure est inspirée de celle présentée par Suganuma *et al.* qui ont utilisé de la cellulose à la place de l'épicéa [12]. Un charbon actif commercial L4S mésoporeux fourni par

Ceca a été utilisé comme référence.

Après pyrolyse, ces différents matériaux ont été analysés par spectrométrie infrarouge pour évaluer leur état de surface, les spectres sont présentés dans la Figure 6.1. Les charbons sont dénommés suivant leur température de préparation. Les principales fonctions présentes à la surface de ces matériaux sont identifiées grâce à leurs bandes caractéristiques de vibration, qui sont indiquées sur les spectres.

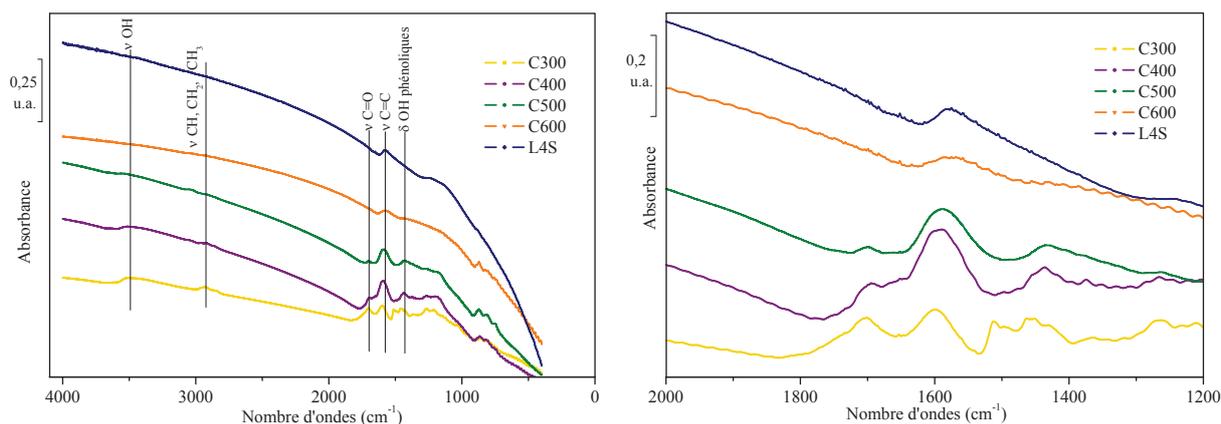


FIGURE 6.1 – Spectres infrarouge des différents matériaux carbonés, et (droite) agrandissement. *Conditions* : Épicéa pyrolysé sous N_2 , $8L.h^{-1}$, de 300 à $600^\circ C$, $4h$, $5^\circ C.min^{-1}$. Comparaison avec un charbon actif L4S (Ceca)

Les spectres obtenus ont été analysés dans la large gamme de nombres d'ondes de 4000 à 500 cm^{-1} en utilisant des pastilles diluées dans du bromure de potassium. L'intensité relative des bandes caractéristiques des différentes espèces de surface représente la principale différence entre ces différents supports carbonés. Les groupements carboxyliques sont caractérisés par la bande située à 1716 cm^{-1} , due à la vibration $\nu\text{ C=O}$ des groupes carboxyliques. La bande voisine située à 1612 cm^{-1} est quant à elle attribuée aux vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C caractéristiques de cycles aromatiques présents sur les charbons [13]. Les bandes observées à plus basse fréquence peuvent être attribuées à la vibration de déformation des groupes O-H pour celle à 1420 cm^{-1} et la bande à 1505 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\nu\text{ C=C}$ spécifiques de la lignine selon Grandmaison *et al.* [14]. Ces spectres montrent que la température de traitement a un fort impact sur la structure de la surface des différents charbons. Pour pouvoir quantifier ces évolutions, les deux bandes caractéristiques des vibrations $\nu\text{ C=O}$ (1716 cm^{-1}) et $\nu\text{ C=C}$ (1612 cm^{-1}) ont été intégrées et le rapport des aires a été calculé. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 6.1.

En comparant ces valeurs, il apparaît que le charbon préparé à $300^\circ C$ présente le plus de

TABLE 6.1 – Rapport des aires intégrées des bandes dues aux vibrations ν C=O (1716 cm^{-1}) sur ν C=C (1612 cm^{-1}) - Influence de la température de pyrolyse de l'épicéa et comparaison avec le charbon actif L4S

Catalyseur	Rapport des aires ν C=O / ν C=C
C300	0,47
C400	0,05
C500	0,01
C600	0,00
L4S	0,00

groupes carboxylique à sa surface (ratio égal à 0,47). En outre, plus la température de pyrolyse est élevée, moins de groupes fonctionnels sont présents à la surface, fait remarquable pour les groupes carboxyliques notamment. De tels groupements carboxyliques ne sont pas visibles à la surface du charbon actif commercial L4S. Ce charbon a été préparé à 900°C, ce qui explique que tous les groupements fonctionnels de surface aient été éliminés suite au traitement à température élevée.

Pour déterminer la texture et l'acidité de ces matériaux, des analyses de surface BET et d'adsorption de NH_3 suivie par ATG ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6.2.

TABLE 6.2 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des différents charbons pyrolysés à différentes températures

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Nombre total de sites acides ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
C300	0,2	107
C400	2,9	131
C500	3,4	113
C600	-	18
L4S	1029	41

Ce tableau montre que les différents supports carbonés ont une faible surface spécifique, inférieure à 4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et qu'il n'y a pas de différence significative entre ces composés. Ces matériaux carbonés présentant de l'ultra-microporosité et en raison de temps d'équilibre longs, il a été difficile de mesurer exactement cette surface spécifique. Chaque analyse a été réalisée trois fois, et un écart de $\pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été mesuré. Pour le charbon C600, la mesure de la surface BET n'a

jamais abouti en raison de temps d'équilibre trop longs à chaque incrément d'azote traduisant l'ultra-microporosité du solide. Par contre, le charbon commercial présente une surface BET de $1029 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, largement supérieure aux autres.

Le charbon préparé par pyrolyse à 400°C présente le plus grand nombre de sites acides, égal à $131 \text{ }\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$. D'après ces résultats, 400°C est la température optimale pour obtenir le charbon le plus acide. Au vu des valeurs du Tableau 6.1, à 300°C , le traitement thermique serait trop faible pour optimiser l'état de surface du matériau, les fonctions carboxyliques pourraient ne pas être accessibles. Aux températures supérieures, le matériau tend vers l'état de surface épuré du L4S. Les matériaux C600 et L4S ont un nombre total de sites acides faible, égal respectivement à 18 et $41 \text{ }\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$, en accord avec leur spectre infrarouge.

6.2.2 Fonctionnalisation du charbon avec des acides carboxyliques

Pour introduire des fonctions acides carboxyliques à la surface de ces matériaux carbonés, la procédure utilisée est comparable à celle employée pour synthétiser des charbons sulfonés [7, 15].

Au sein d'un bocal en téflon, 1 g du charbon préparé précédemment est imprégné par une solution concentrée d'acide carboxylique (83 g.L^{-1}) à humidité naissante. Le volume à introduire est déterminé par ajout contrôlé de solution jusqu'à former une pâte adhérent aux parois du récipient sans excès d'eau. Le bocal est ensuite déposé dans un réacteur fermé en acier à moitié rempli d'eau. Une température de 100°C est appliquée pendant 15 heures. Après traitement, le solide est lavé avec de l'eau ultra pure à 80°C jusqu'à neutralité de l'eau de lavage dans laquelle l'acide carboxylique uniquement physisorbé est entraîné. Ensuite, le solide est séché sous flux descendant d'air (8 L.h^{-1}) à 200°C pendant 2 heures ($5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$).

6.2.2.1 Influence du support pyrolysé

Ne sachant pas comment la réaction entre l'acide carboxylique et le charbon pouvait avoir lieu, plusieurs polyacides carboxyliques présentant des structures différentes sont utilisés. En premier lieu, c'est l'acide citrique qui a été employé pour cette synthèse. En effet, en plus d'être présent dans le citron, et donc naturel, il possède trois fonctions carboxyliques ce qui devrait permettre d'augmenter grandement l'acidité du charbon.

La réaction a été réalisée sur les différents supports carbonés préparés précédemment ainsi que sur le charbon commercial L4S à titre de comparaison. Les spectres infrarouge des matériaux obtenus sont présentés sur la Figure 6.2.

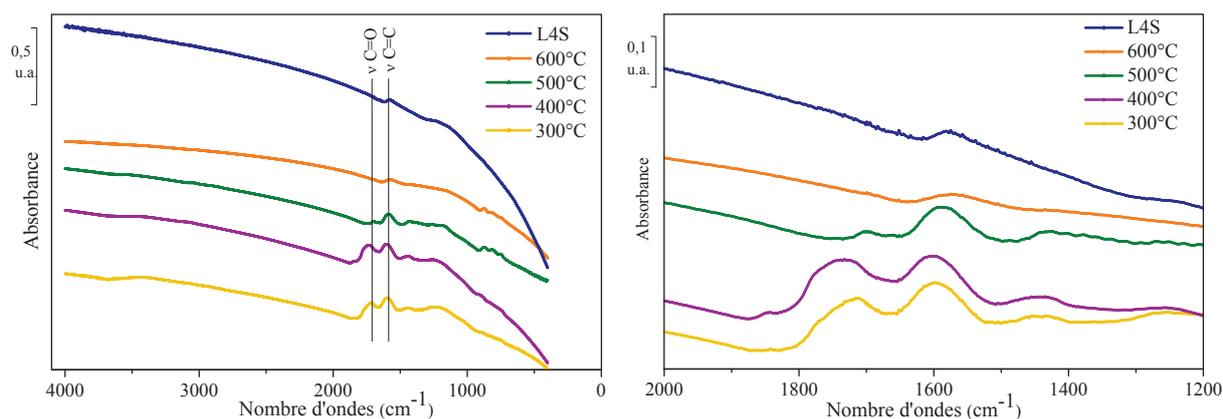


FIGURE 6.2 – Spectre infrarouge des différents matériaux carbonés traités avec l'acide citrique, (droite) agrandissement *Conditions* : 1 g épicéa pyrolysé, 6 mL de solution aqueuse d'acide citrique, 83 g.L⁻¹, 100°C, 15 h.

Les deux principales bandes caractérisant l'état de surface du charbon sont celle à 1612 cm⁻¹ correspondant à la vibration ν C=C et celle à 1716 cm⁻¹ correspondant à la vibration ν C=O. L'ajout d'acide citrique sur le charbon ayant pour but d'augmenter le nombre de groupements carboxylique à sa surface, les rapports des aires intégrées des bandes ν C=O/ ν C=C de ces matériaux sont calculés comme précédemment et présentés dans le Tableau 6.3.

TABLE 6.3 – Rapport des aires intégrées des vibrations ν C=O / ν C=C - Influence de la température de pyrolyse de l'épicéa sur le traitement avec l'acide citrique

Catalyseur	Rapport des vibrations ν C=O / ν C=C	
	Avant greffage	Après greffage
C300	0,47	0,58
C400	0,05	0,92
C500	0,01	0,01
C600	0,00	0,00
L4S	0,00	0,00

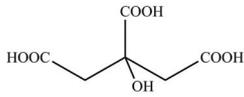
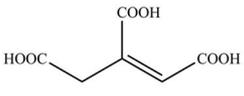
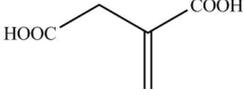
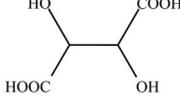
Au regard de ces résultats, il a été considéré que le traitement était efficace quand le rapport des aires des vibrations ν C=O/ ν C=C a augmenté par rapport à celui du support, correspondant à une augmentation du nombre de groupements carboxyliques superficiels. Par conséquent, suivant les spectres infrarouge de la Figure 6.2, ceci est vérifié pour deux charbons : le C300 et le C400. En effet, pour ces deux charbons le rapport des aires des vibrations ν C=O/ ν C=C est passé de 0,47 et 0,05 à 0,58 et 0,92 respectivement pour C300 et C400 après la réaction avec l'acide citrique. En comparant ces rapports, le C400 s'avère être le charbon le plus favorable

ayant le plus réagi au traitement avec l'acide citrique, le nombre de groupes carboxylique ayant le plus augmenté en comparaison avec les autres charbons. Cette température optimale avait déjà été reportée par Lokman *et al.* qui ont montré que pyrolyser un carbohydrate à 400°C pendant plusieurs heures causait une dégradation partielle de la structure du charbon qui subit des réactions d'hydrolyse, de déshydratation et un réarrangement moléculaire menant à une structure polycyclique et aromatique [1].

6.2.2.2 Influence de l'acide carboxylique

Le greffage de l'acide citrique est donc efficace en utilisant comme support un charbon préparé à 400°C et ainsi, ce dernier sera exclusivement étudié pour la suite de l'étude. Afin de comprendre comment le greffage se produit sur le charbon, différents acides carboxyliques présentant différentes structures ont été utilisés. Ces acides sont présentés dans le Tableau 6.4.

TABLE 6.4 – Acides carboxyliques étudiés pour le greffage

Acides		Masse molaire (g.mol ⁻¹)	pKa (à 25°C)
Acide citrique		192,1	3,13/4,76/6,40 [16]
Acide aconitique		174,1	(cis) 2,78/4,41/6,21 (trans) 2,98/4,33/6,16 [17]
Acide itaconique		130,1	3,90/5,56 [17]
Acide tartrique		150,1	2,90/4,10 [18]

L'acide aconitique possède le même squelette que l'acide citrique (trois fonctions carboxylique), sans le groupement hydroxyle et avec une double liaison C=C. Les deux autres acides possèdent deux fonctions acides : l'acide itaconique est un diacide en C5 comportant une double liaison et l'acide tartrique, un diacide en C4 comportant deux fonctions hydroxyle. Tous ces acides possèdent une force acide similaire.

Les spectres infrarouge des solides issus du greffage avec ces différents acides sont présentés dans la Figure 6.3, et les rapports des aires des vibrations ν C=O/ ν C=C dans le Tableau 6.4.

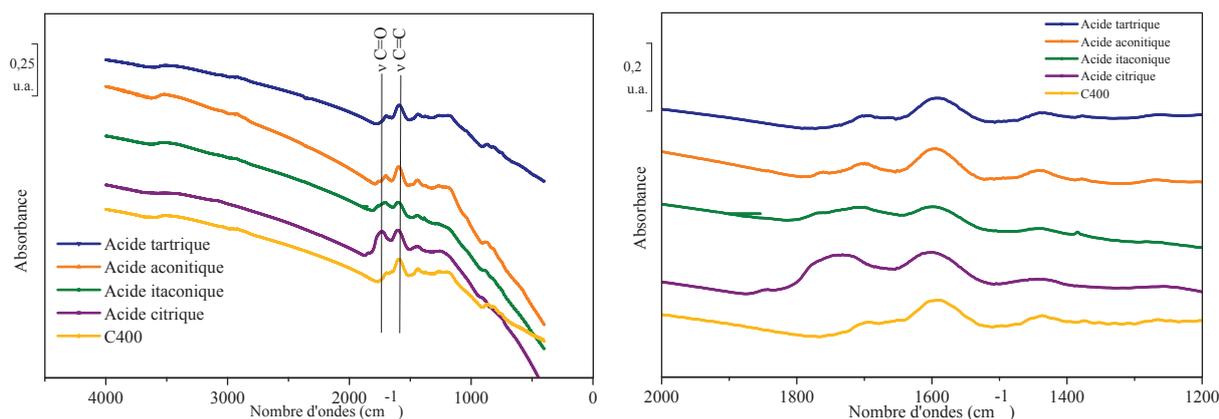


FIGURE 6.3 – Spectre infrarouge du C400 traité avec différents acides, (droite) agrandissement - Influence de la nature de l'acide carboxylique. *Conditions* : 1 g épicea pyrolysé, 6 mL de solution aqueuse d'acide carboxylique, 83 g.L⁻¹, 100°C, 15 h.

Suivant cette Figure 6.3, le greffage est efficace avec tous les acides carboxyliques utilisés : la bande correspondant à la vibration des liaisons C=O a augmenté pour tous ces matériaux greffés, mais pas dans la même mesure.

TABLE 6.4 – Rapport des aires intégrées des vibrations ν C=O/ ν C=C - Influence de la nature de l'acide carboxylique

Catalyseur	Rapport des vibrations ν C=O / ν C=C
C400	0,05
C400-citrique	0,92
C400-itaconique	0,60
C400-aconitique	0,33
C400-tartrique	0,16

D'après les valeurs du Tableau 6.4, après le traitement avec l'acide citrique, le matériau carboné présente un rapport ν C=O/ ν C=C égal à 0,92 qui est quasiment 20 fois supérieur au rapport obtenu après analyse du support C400, égal à 0,05. Quand les autres acides carboxyliques sont utilisés, la valeur de ce rapport est plus faible et est égal à 0,60 ; 0,33 et 0,16 pour les acides itaconique, aconitique et tartrique respectivement. Ces valeurs montrent toutefois l'efficacité du greffage, mais le nombre de liaisons C=O sur le matériau final est le plus important avec l'acide citrique.

Ces valeurs aident à comprendre comment le greffage se produit à la surface des supports carbonés qui pourrait se produire via une réaction de la fonction hydroxyle de l'acide citrique ou via ses fonctions carboxyliques.

En effet, le greffage pourrait se faire via une réaction d'estérification de surface entre un groupement carboxylique de l'acide homogène (ou de surface) et une fonction hydroxyle présente à la surface du charbon (ou portée par l'acide homogène).

Les deux diacides, les acides itaconique et tartrique, ne conduisent pas à la même fonctionnalisation de surface. D'après le Tableau 6.4, des rapports $\nu \text{ C=O} / \nu \text{ C=C}$ de 0,60 et 0,16 sont observés respectivement contre 0,92 pour l'acide citrique. Cependant, si ce rapport montre une proportionnalité cohérente au nombre de groupes carboxylique pouvant être greffés dans le cas des acides itaconique (diacide) et citrique (triacide), cela n'est pas le cas pour l'acide tartrique, qui donne un rapport très faible. Pour que les acides itaconique et citrique fournissent - à la surface du solide résultant - un nombre de sites carboxyliques en accord avec leur structure, il faudrait que le greffage avec la surface carbonée se fasse via l'estérification du groupe hydroxyle de l'acide citrique ou la double liaison de l'acide itaconique avec un groupe carboxylique présent à la surface du charbon.

De plus, la différence de réactivité des deux triacides (citrique et aconitique) peut s'expliquer par la gêne stérique qui rend peu accessible la double liaison pouvant être impliquée dans une estérification avec un groupe carboxylique de surface. Par ailleurs, les résultats suggèrent aussi que le greffage entre un groupe carboxylique du triacide et une fonction hydroxyle de surface serait moins efficace.

A noter que les spectres infrarouge de la Figure 6.3 montrent que la vibration $\nu \text{ C=O}$ est large, de 1705 à 1770 cm^{-1} couvrant aussi bien les vibrations $\nu \text{ C=O}$ des acides carboxyliques vers 1710 cm^{-1} que celles des esters habituellement observées à plus haute fréquence, 1750 cm^{-1} [19].

Finalement, le greffage de l'acide carboxylique se ferait préférentiellement via une réaction d'estérification de surface entre la fonction hydroxyle de l'acide et une fonction carboxylique présente à la surface du support carboné, apportant trois groupements carboxyliques supplémentaires, comme il est représenté sur la Figure 6.4.

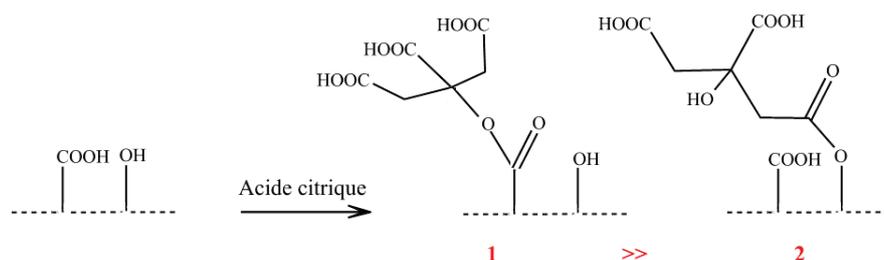


FIGURE 6.4 – Réactions possibles entre l'acide citrique et le charbon C400

6.2.2.3 Influence du solvant

Cette réaction d'estérification est usuellement défavorisée dans l'eau, l'équilibre étant alors déplacé vers l'hydrolyse de l'ester. Toutefois, le greffage a lieu à humidité naissante, une quantité minimale de solution aqueuse d'acide citrique étant introduite dans le réacteur. Si estérification il y a, elle se produit à l'intérieur des pores du charbon, à l'interface solide-liquide, l'eau n'ayant alors qu'une influence modérée.

Pour vérifier cette hypothèse, un greffage supplémentaire a été réalisé en utilisant le sulfolane en tant que solvant à la place de l'eau, avec une faible quantité de solvant. Le spectre infrarouge du matériau obtenu est présenté dans la Figure 6.5.

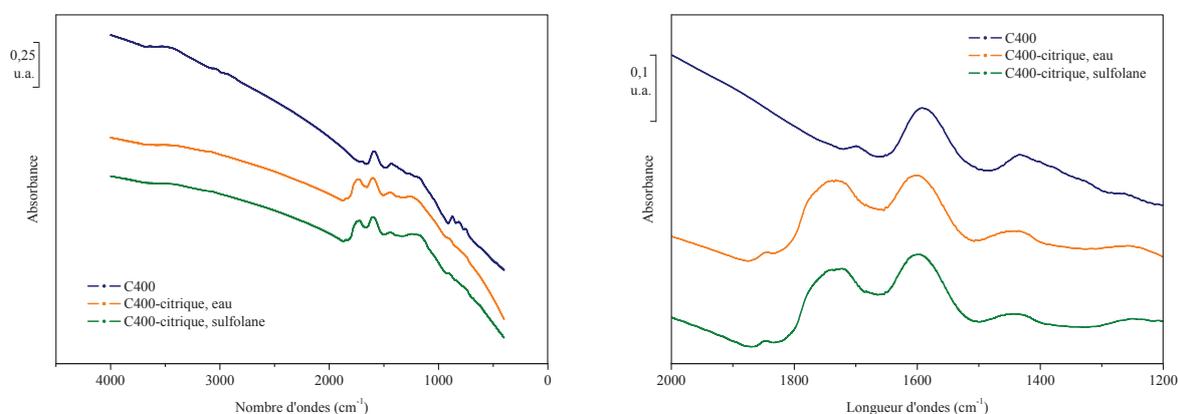


FIGURE 6.5 – Spectre infrarouge de C400, et C400 greffé avec l'acide citrique dans l'eau et dans le sulfolane, (droite) agrandissement. *Conditions* : 1 g épicea pyrolysé, 6 mL de solution d'acide citrique, 83 g.L⁻¹, 100°C, 15 h.

Le sulfolane est un solvant aprotique et liquide à partir de 27,5°C. Sur les spectres infrarouge de la Figure 6.5, il apparaît que le solvant ne semble pas avoir d'influence sur le greffage de l'acide citrique sur le support carboné. En effet, dans l'eau et dans le sulfolane, le rapport des vibrations ν C=O/ ν C=C est de l'ordre de 0,9 (0,92 dans l'eau et 0,93 dans le sulfolane).

6.2.3 Caractérisation des catalyseurs carbonés

Le charbon pyrolysé à 400°C et carboxylé avec de l'acide citrique (C400-citrique) est celui présentant le rapport des aires des vibrations ν C=O/ ν C=C le plus élevé, et est attendu comme le plus acide. Ce solide sera donc testé en tant que catalyseur hétérogène pour la déshydratation du xylose en furfural en réacteur fermé. Le charbon pyrolysé à 400°C (C400) non greffé sera également testé ainsi que le charbon commercial L4S.

Les caractéristiques physico-chimiques et acides de ces solides ainsi que leur acidité ont été

analysées et les résultats sont présentés dans le Tableau 6.5. Les courbes d'adsorption de NH_3 suivie par calorimétrie sont rassemblées dans la Figure 6.6, et les clichés de microscopie à balayage dans la Figure 6.7.

TABLE 6.5 – Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs carbonés

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Nombre total de sites acides* ($\mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$)	Q_{diff}^{**} ($\text{kJ}.\text{mol}^{-1}$)
C400	2,9	131	139
C400-citrique	293	162	141
L4S	1029	41	-

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à $80 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$

** Valeur moyenne à mi-recouvrement

Le charbon commercial L4S est caractérisé par une très grande surface spécifique de $1029 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ mais est très peu acide, possédant seulement $41 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$ de sites acides. Au contraire, le charbon préparé par pyrolyse de l'épicéa a une très faible surface spécifique de seulement $2,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et cependant de nombreux sites acides, le nombre total étant de $131 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$.

Le charbon carboxylé issu du greffage de l'acide citrique sur l'épicéa pyrolysé présente des caractéristiques intermédiaires. Sa surface spécifique a largement augmenté, passant de $2,9$ à $293 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, une faible mésoporosité a été développée, la surface externe étant égale à $42 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le nombre de sites acides présents à la surface du solide a également augmenté jusqu'à $162 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$.

Les courbes d'adsorption d'ammoniac suivie par microcalorimétrie (Figure 6.6) permettent de retrouver le nombre total de sites acides présents à la surface des catalyseurs mesuré par ATG. Cette technique donne cependant une information supplémentaire concernant la distribution en force des sites acides des solides. Le charbon commercial L4S est ainsi caractérisé par un petit nombre de sites acides faibles : la valeur initiale de la chaleur différentielle est de $108 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$. Dans le cas de l'épicéa pyrolysé et du charbon carboxylé, les chaleurs différentielles à mi-recouvrement sont sensiblement plus élevées et égales à 139 et $141 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ respectivement.

Le greffage a donc permis d'augmenter légèrement le nombre total de sites acides du matériau (passant de 131 à $162 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$), en modifiant que très légèrement la force de l'acidité et de manière plus marquée la texture du charbon, augmentant ainsi la surface spécifique des matériaux, due essentiellement à une création de mésoporosité.

Cette modification de l'état de surface du charbon carboxylé a également été caractérisée

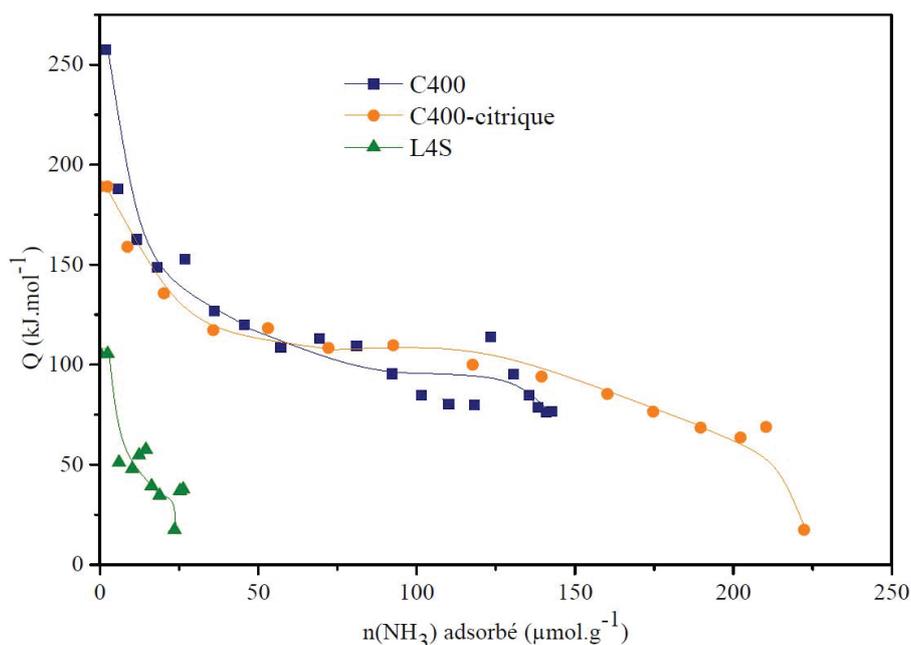


FIGURE 6.6 – Chaleurs différentielles d’adsorption d’ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C . *Prétraitement* : 5h à 150°C , rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5} torr

par microscopie électronique à balayage. La Figure 6.7 présente les images de l’épicéa pyrolysé à 400°C et du charbon carboxylé avec l’acide citrique. Sur ces photos, la désorganisation de l’état de surface du charbon carboxylé est marquée en comparaison avec l’épicéa pyrolysé. La structure relativement régulière du charbon initiale est désagrégée suite au greffage avec l’acide carboxylique. La présence de trous relativement larges ($5 \times 10 \mu\text{m}$) dans les particules de charbon pyrolysé, probablement créés lors de la pyrolyse est également observée, alors que des trous nettement plus petits ($\tilde{2} \mu\text{m}$) sont observables suite au traitement avec l’acide acétique.

Suite à ces différentes analyses permettant de caractériser l’épicéa pyrolysé et le charbon greffé par l’acide citrique, une structure de ce dernier est proposée et représentée dans la Figure 6.8.

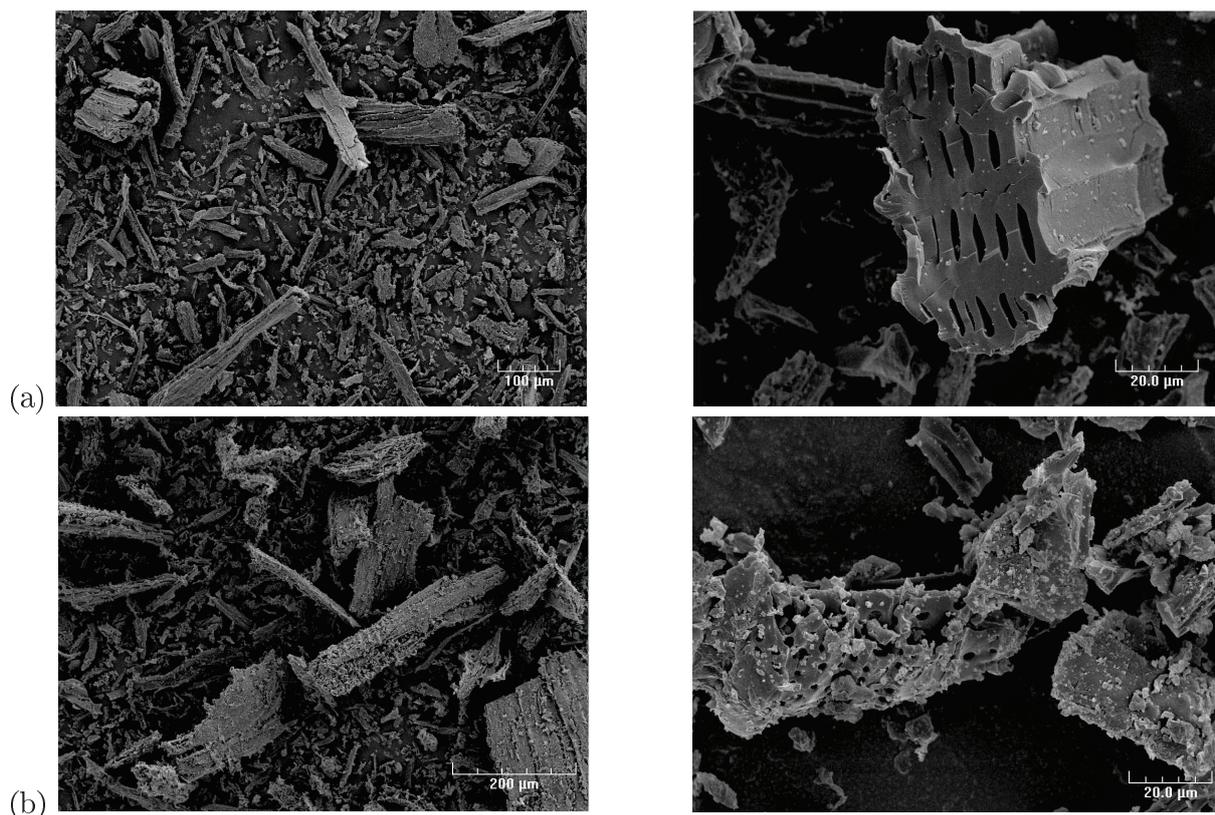


FIGURE 6.7 – Images MEB de (a) l'épicéa pyrolysé et (b) du charbon carboxylé

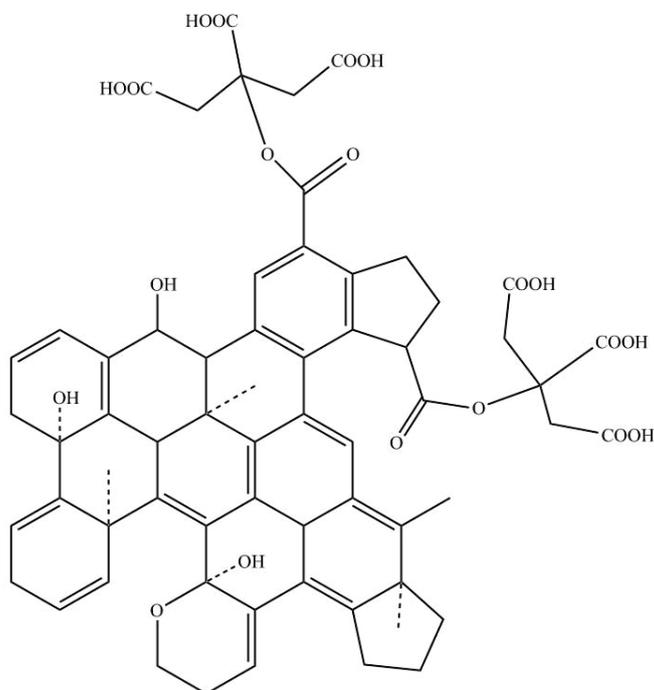


FIGURE 6.8 – Structure possible pour le charbon carboxylé

6.3 Tests catalytiques en réacteur fermé

Ces matériaux à base de charbon ont été préparés dans le but de simuler l'effet catalytique de l'acide acétique pour déshydrater sélectivement le xylose en furfural. Le charbon carboxylé avec l'acide citrique en utilisant l'épicéa pyrolysé à 400°C comme support a donc été utilisé dans les mêmes conditions que précédemment en réacteur fermé pour la réaction de déshydratation du xylose en furfural. L'épicéa pyrolysé et le charbon commercial L4S ont également été testés.

Les résultats exposés précédemment ont montré que quand une température de 180°C est utilisée pour les tests catalytiques en réacteur fermé, la conversion du xylose est quasi-totale quel que soit le solide acide utilisé. Afin de pouvoir comparer au mieux le potentiel de ces nouveaux solides acides, seule la température de 150°C est testée pour minimiser les réactions homogènes et privilégier les transformations de catalyse hétérogène.

6.3.1 Conditions douces : 6 heures de réaction

Les tests catalytiques sont donc conduits à 150°C pendant 6 heures, ce qui correspond aux conditions les plus douces utilisées en réacteur fermé dans cette étude. Le milieu purement aqueux a été étudié au préalable, puis une solution aqueuse d'acide acétique concentré (20 %pds) est utilisée. Les résultats sont présentés respectivement dans les Figures 6.9 et 6.10.

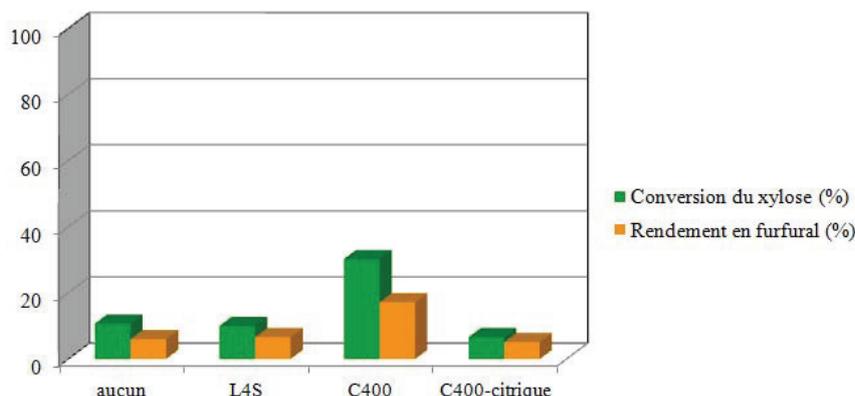


FIGURE 6.9 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur carboné. Conditions : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

En **milieu purement aqueux**, contre toute attente, seul l'épicéa pyrolysé C400 est efficace pour former du furfural. En effet, ce solide permet de convertir jusqu'à 27 % du xylose et mène à 16 % de rendement en furfural, alors que le charbon commercial L4S et le charbon carboxylé n'ont qu'une faible activité (conversion du xylose et rendement en furfural de l'ordre de 8 % et

4 %, comparables à ceux obtenus sans catalyseur).

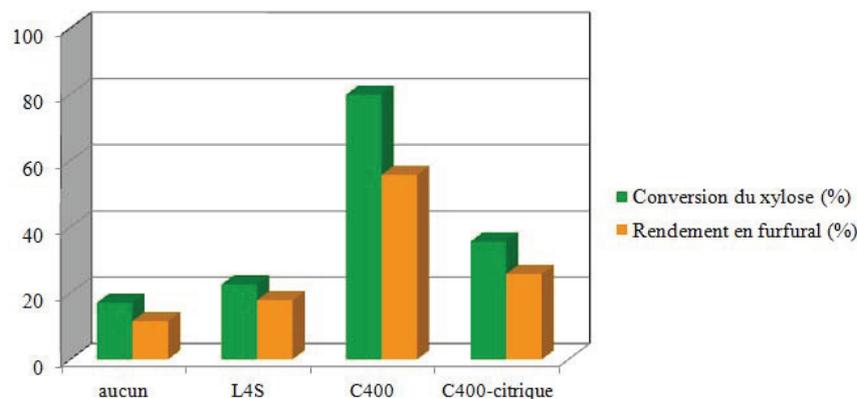


FIGURE 6.10 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur carboné. *Conditions* : 6 h, 150°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

En **milieu acide acétique** concentré (20 %pds), une amélioration globale de l'activité catalytique est observée en particulier pour l'épicéa pyrolysé et le charbon carboxylé. Ainsi le C400 conduit à la formation de 51 % de furfural pour une conversion de 78 % du xylose (65 % de sélectivité) en présence d'acide carboxylique dans le milieu. Ces résultats sont comparables, voire supérieurs, à ceux obtenus dans les mêmes conditions avec l'hydroxyde de niobium où la sélectivité en furfural atteignait 66 % pour une conversion équivalente. Le L4S, quant à lui, conserve une activité limitée même en présence d'acide acétique, son état de surface très épuré et son acidité réduite ($41 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de sites acides) étant probablement à l'origine de ces résultats. L'ajout d'acide acétique dans le milieu réactionnel permet d'exalter l'activité catalytique du charbon carboxylé, comme pour le C400. En effet, en comparaison au milieu purement aqueux, la conversion du xylose est multipliée par six atteignant alors 34 % et le rendement en furfural suit la même tendance pour atteindre 22 %. Parmi les hypothèse évoquées pour expliquer l'effet de synergie décrit précédemment, celle relative à une modification des propriétés du milieu liquide suite à l'ajout d'acide acétique dans ce milieu qui conduirait à favoriser les réactions de surface est ici privilégiée. Cependant la plus grande activité du C400 par rapport au C400-citrique reste inexpliquée.

6.3.2 Conditions plus dures : 15 heures de réaction

La même étude a été menée avec des temps de réaction de 15 heures, dans l'eau et dans l'acide acétique. Les résultats sont présentés dans les Figures 6.11 et 6.12 respectivement.

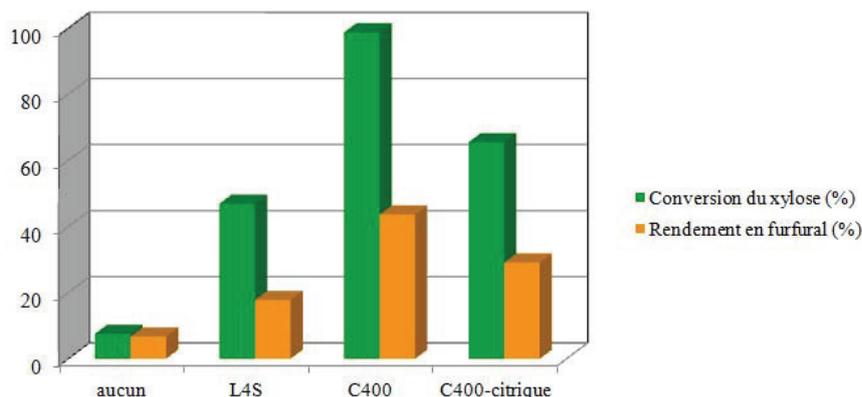


FIGURE 6.11 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu aqueux - Influence du catalyseur carboné. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 100 % eau, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

En **milieu aqueux**, et en augmentant la durée de réaction, la conversion du xylose atteint plus de 90 % en présence de C400 pour un rendement en furfural de 40 %. Comme précédemment, c'est le matériau non modifié qui conduit aux résultats les plus élevés, le C400-citrique (le matériau le plus acide de la série) menant à une conversion de 62 % du xylose et un rendement en furfural de 27 %. Un temps long de réaction est également favorable au charbon commercial L4S pour lequel la conversion du xylose atteint alors 42 % et le rendement en furfural 17 %. Ces résultats sont tout de même inférieurs à ceux obtenus pour les deux matériaux à base d'épicéa pyrolysé, mais permettent de montrer que la surface BET - égale à $1029 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le L4S - n'est pas un facteur influant pour promouvoir la réaction de transformation du xylose en milieu aqueux.

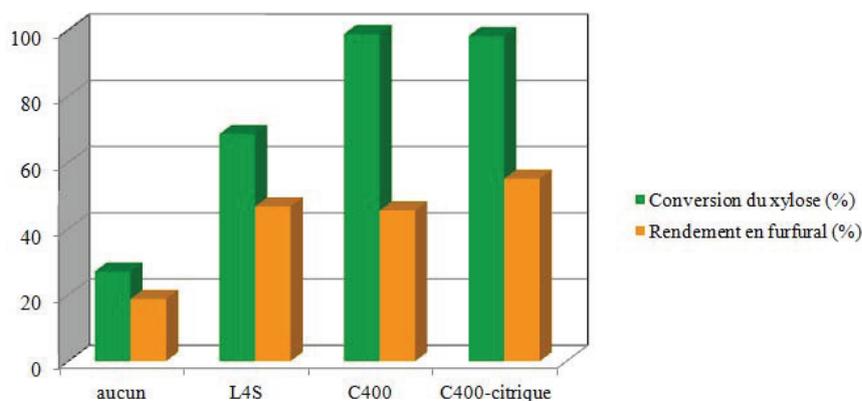


FIGURE 6.12 – Déshydratation du xylose en furfural en milieu acide acétique - Influence du catalyseur carboné. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 20 % acide acétique, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

En milieu acide acétique (20 %pds), le C400 et le C400-citrique mènent à des conversions supérieures à 95 % pour un rendement en furfural respectif de 41 et 52 %. Dans ces conditions, en présence de l'acide homogène et après 15 heures de réaction, le charbon carboxylé mène à une sélectivité plus élevée en furfural que celle obtenue en présence du C400. Le L4S présente une activité étonnante. En effet, un rendement en furfural de 42 % est atteint pour une conversion du xylose de 65 % : il est très sélectif (65 %). Globalement, le charbon commercial développe une activité remarquable dans des conditions réactionnelles dures - milieu acide acétique, temps long de réaction, température de 150°C.

Pour ces types de matériaux carbonés, le rendement en furfural maximal est de 52 %, obtenu avec le charbon carboxylé. A 150°C, le matériau C400 qui a servi de support au greffage de l'acide citrique apparaît comme efficace pour déshydrater le xylose en furfural, voire plus que le matériau modifié. Après 6 heures de réaction à 150°C, cette différence d'efficacité est surtout visible en présence d'acide acétique, laissant supposer une modification superficielle du matériau au cours de la réaction.

6.3.3 Caractérisation des catalyseurs après réaction

Il est supposé que le traitement dans la solution aqueuse d'acide acétique et également celui dans l'eau surchauffée modifie la surface du charbon. Afin de mieux comprendre les résultats catalytiques obtenus, les charbons C400 et C400-citrique ont subi un traitement dans l'eau et dans l'acide acétique (20 %pds) à 150°C pendant 15 heures. Reproduire les conditions réactionnelles sur ces charbons permettra d'observer l'impact éventuel qu'elles ont sur ces matériaux, en écartant l'impact potentiel du xylose. Après le traitement, le catalyseur est récupéré par filtration (Millipore, 0,45 μm), lavé trois fois avec de l'eau ultra pure à 80°C, jusqu'à neutralité de la solution de lavage. Le solide est ensuite séché sous flux descendant d'air (8 L.h⁻¹) à 200°C pendant 2 heures (5°C.min⁻¹).

Sur les Figures 6.13 et 6.14 sont représentés respectivement les spectres FT-IR obtenus par analyse infrarouge de l'épicéa pyrolysé C400 et du charbon carboxylé C400-citrique, et ceux de ces matériaux obtenus après traitement dans l'eau et dans une solution aqueuse d'acide acétique à 20 %pds. Ces traitements ont été réalisés en réacteur fermé pendant 15 heures à 150°C.

Au vu de ces spectres infrarouge, le matériau C400-citrique semble avoir été modifié suite aux différents traitements dans le sens où la bande correspondant aux vibrations ν C=O perd sa composante à plus haute fréquence attribuée aux vibrations ν C=O de fonctions ester alors

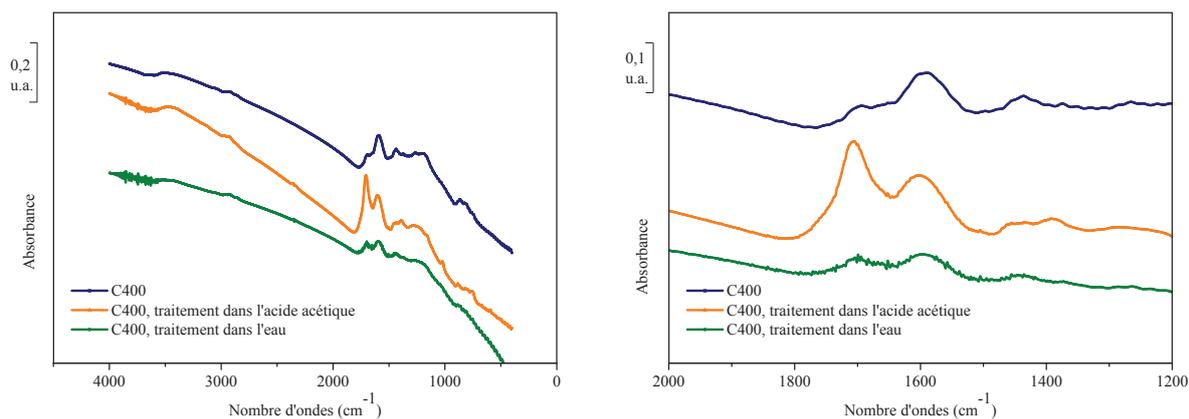


FIGURE 6.13 – Spectres infrarouge de C400, et de C400 après traitement dans l'eau et dans l'acide acétique et (droite) agrandissement

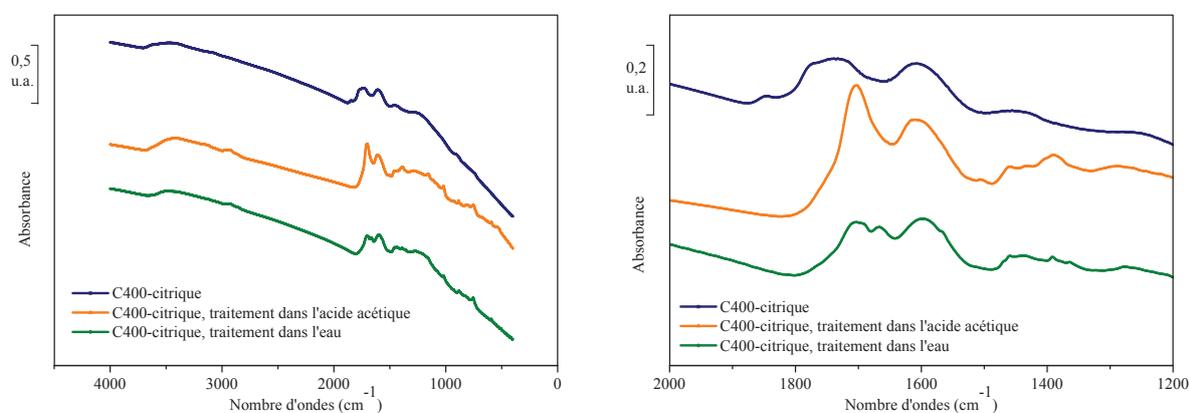


FIGURE 6.14 – Spectres infrarouge de C400-citrique, et de C400-citrique après traitement dans l'eau et dans l'acide acétique et (droite) agrandissement. *Conditions* : 1 g catalyseur, 60 mL solvant, 150°C, 15 h.

que la composante à plus basse fréquence attribuée aux groupes carboxylique est sensiblement augmentée. De plus, l'aire relative de cette bande ν C=O entre 1705 et 1740 cm^{-1} a augmenté suite au traitement dans l'acide acétique (le rapport ν C=O/ ν C=C est égal à 1,43 contre 0,92 avant traitement). Par conséquent, le matériau se modifie en présence de l'acide homogène, et s'il perd des fonctions ester de surface apporté par le greffage de l'acide citrique, il voit le nombre de ses liaisons C=O augmenter.

L'effet de l'acide acétique est encore plus visible sur le support C400. Le matériau initial est caractérisé par un rapport des vibrations ν C=O/ ν C=C égal à 0,05 comme vu précédemment. Après le traitement dans la solution d'acide acétique à 150°C, ce rapport augmente jusqu'à 1,94, ce qui est nettement supérieur à ce qui est apporté par le greffage de l'acide citrique. A noter la différence de la température du traitement, 100°C pour le greffage de l'acide citrique (ce dernier se décarboxyle à partir de 175°C) contre 150°C dans l'acide acétique pour une durée de

traitement équivalente.

Une augmentation du nombre de groupes carboxylique à la surface du matériau C400 est également visible après le traitement hydrothermal, où il n'est plus question d'estérification. L'eau surchauffée pouvant agir en tant qu'oxydant quand utilisée à température supérieure à 50°C [4], le traitement hydrothermal pourrait ainsi modifier la surface du solide qui subirait alors un réarrangement voire une hydroxylation/oxydation de ses fonctions superficielles.

Les Figures 6.15 et 6.16 montrent les résultats de l'adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie sur les deux charbons C400 et C400-citrique après les différents traitements hydrothermal et dans l'acide acétique (20 %pds).

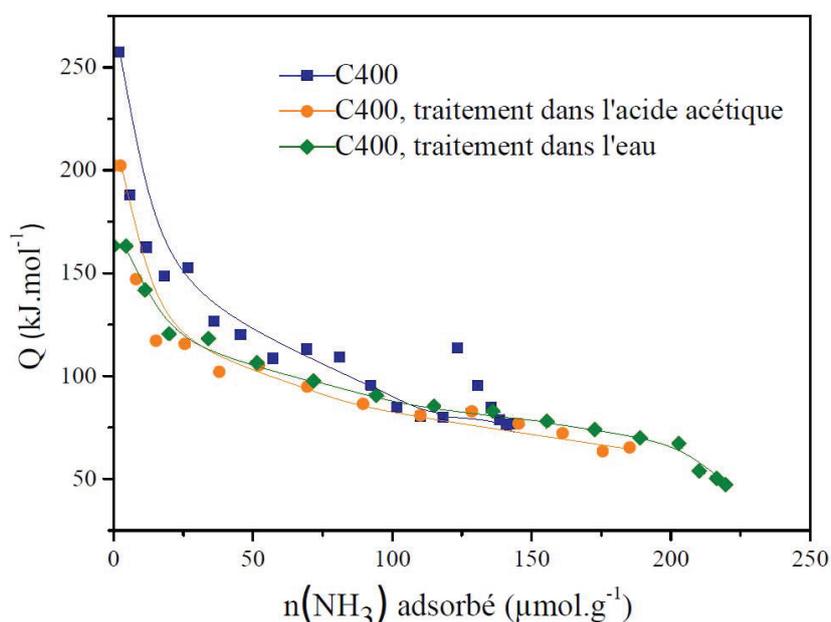


FIGURE 6.15 – Chaleurs différentielles d'adsorption d'ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C sur C400, et C400 après traitement dans l'eau et dans l'acide acétique.
 Prétraitement : 5 h à 150°C, rampe de 2°C.min⁻¹, pression finale atteinte : 10⁻⁵torr.

En comparant les courbes de microcalorimétrie du charbon pyrolysé C400, il faut remarquer que le nombre total de sites acides correspondant à une chaleur d'adsorption $Q > 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est équivalent. Cependant, un nombre important de sites dont la chaleur d'adsorption est comprise entre 50 et 80 kJ.mol^{-1} apparaît suite aux deux différents traitements. Le traitement hydrothermal induit une augmentation du nombre de ces sites faiblement énergétiques qui représentent 30 et 18 % du nombre total de sites d'adsorption sur le C400 et le C400-citrique respectivement, contre 45 et 27 % suite au traitement dans l'acide acétique. D'autre part, les traitements impactent différemment le charbon carboxylé C400-citrique, selon la présence ou non d'acide acétique lors du traitement à 150°C. Ainsi, le traitement hydrothermal en présence d'acide acé-

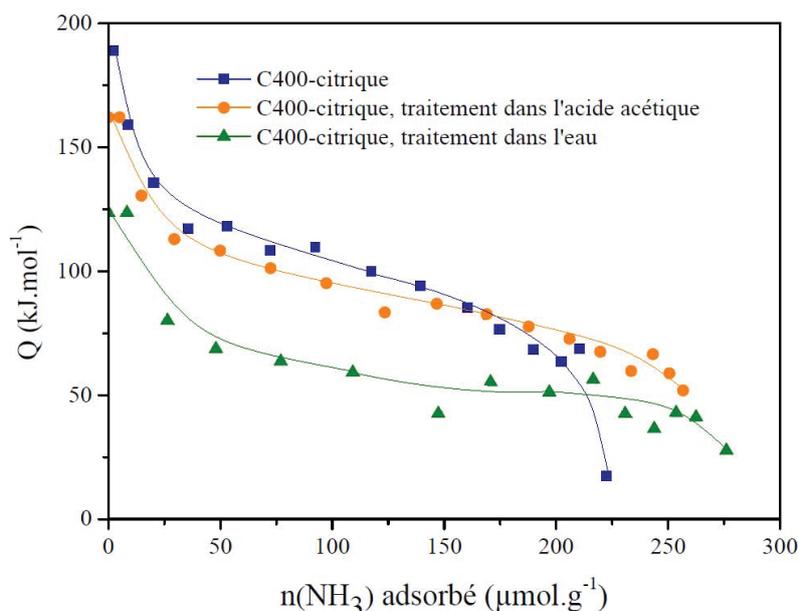


FIGURE 6.16 – Chaleurs différentielles d’adsorption d’ammoniac en fonction du recouvrement en NH_3 , mesurées à 80°C sur C400-citrique, et C400-citrique après traitement dans l’eau et dans l’acide acétique. *Prétraitement* : 5h à 150°C , rampe de $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5}torr .

tique ne modifie pas le nombre de sites acides ($Q > 80 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$) sur le charbon carboxylé mais diminue légèrement leur force (Figure 6.16). Par contre, le traitement C400-citrique dans l’eau réduit significativement le nombre de sites acides (correspondant à une chaleur d’adsorption $Q > 80 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$) mais un nombre important de sites d’adsorption faiblement énergétiques, pour Q compris entre 80 et $50 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$ est observé, contrastant avec les sites plus énergétiques mesurés pour C400. Il apparaît clairement que l’eau surchauffée, en absence d’acide acétique agit sur la surface du matériau greffé, en hydrolysant des fonctions ester et sans créer des sites acides de force équivalente, contrairement à ce qui est observé lors du traitement dans l’acide acétique aqueux.

Afin d’aller plus loin dans la comparaison, la force des sites acides et le nombre total de sites acides forts obtenus par adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie sont regroupés dans le Tableau 6.6.

Comme prévu et en comparaison avec le C400, le charbon carboxylé C400-citrique possède plus de sites acides forts ($Q_{diff} > 100 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$) : 123 contre $83 \mu\text{mol}.\text{g}^{-1}$, ce qui est cohérent s’il est considéré que les sites les plus forts sont apportés par les groupes carboxylique issus du greffage. Par contre, la force acide moyenne de ces matériaux est proche et caractérisée par une chaleur moyenne d’adsorption à mi-recouvrement de $140 \text{ kJ}.\text{mol}^{-1}$. De plus, ces solides

TABLE 6.6 – Propriétés acides des catalyseurs carbonés mesurées par adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie. *Prétraitement* : 5h à 150°C , rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, pression finale atteinte : 10^{-5}torr

Catalyseur	Nombre total de sites acides* ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Q_{diff}^* ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Sites acides forts ($Q_{\text{diff}} > 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
C400	131	139	83
C400 eau ⁽¹⁾	141	120	63
C400 acac ⁽²⁾	98	130	57
C400-citrique	162	141	123
C400-citrique eau ⁽¹⁾	49	102	79
C400-citrique acac ⁽²⁾	163	121	21

* Sites acides dont la chaleur d'adsorption est supérieure à $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

** Valeur moyenne mesurée à mi-recouvrement

⁽¹⁾ Après traitement dans l'eau

⁽²⁾ Après traitement dans l'acide acétique

sont marqués par une forte hétérogénéité en force des sites acides qui doit refléter les multiples sites de greffage des fonctions carboxyliques dans le matériaux. Les traitements en conditions hydrothermales et avec de l'acide acétique ont relativement peu modifié la distribution des sites acides des deux charbons initiaux. Cependant, une tendance à la baisse de la contribution des sites forts dans le cas de l'acide modifié par de l'acide citrique est à noter. Ces valeurs montrent aussi clairement que le traitement par l'eau surchauffée du matériau greffé avec l'acide citrique détériore ses propriétés acides en terme de force et nombre de sites. Le traitement en présence d'acide acétique, quant à lui, tend à stabiliser le nombre de sites acides présents en surface mais à détériorer la force de ces sites.

Ces matériaux ont aussi été observés par Microscopie Électronique à Balayage dont les images sont présentées dans la Figure 6.17 pour C400 et la Figure 6.18 pour C400-citrique, après traitement dans l'eau et l'acide acétique (20 %pds) dans les deux cas.

La surface du C400-citrique après traitement paraît moins organisée que celle du C400 après traitement. Dans les deux cas une structure présentant des ouvertures sur la paroi peut-être observée, visibles essentiellement sous forme de "trous" larges (4 à $10 \mu\text{m}$). Ce type de morphologie a déjà été observé dans le cas de la préparation de mousses de carbone issues de la pyrolyse de polymères [20, 21]. Dans le cas du C400-citrique, les particules sont déjà désorganisées suite au greffage de l'acide carboxylique (Figure 6.7). Sur les deux matériaux obtenus après traitement

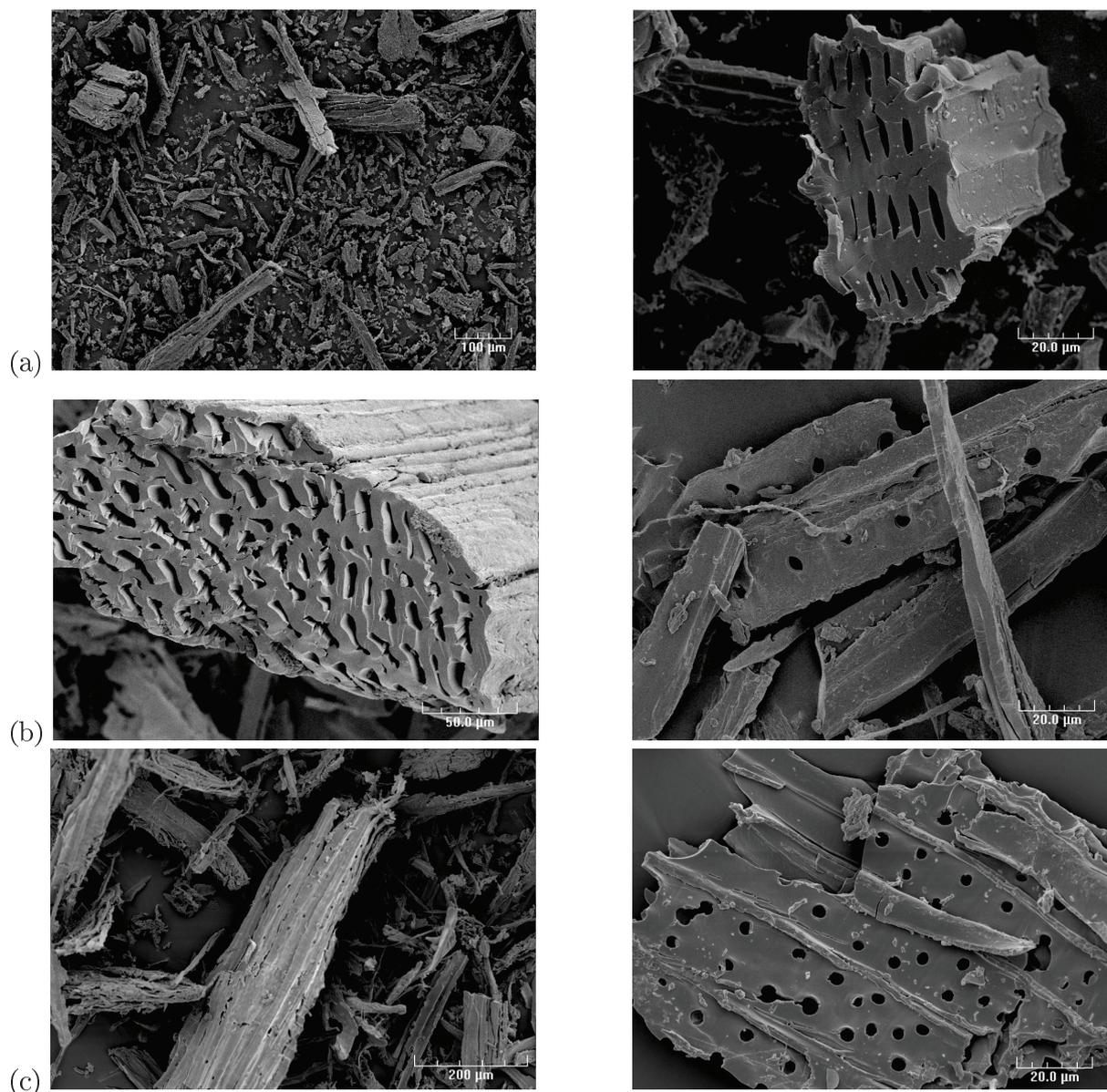


FIGURE 6.17 – Images MEB de l'épicéa pyrolysé C400 (a) et après traitement dans l'eau (b) et dans l'acide acétique (c)

dans l'eau pure, des petits trous apparaissent dans la matrice du solide, effet amplifié avec l'acide acétique. La présence de ces trous a été décrite par Janaun *et al.* et confirme le fait que même l'eau chaude peut désagréger la surface des matériaux carbonés [5].

De plus, sur les clichés de la Figure 6.18, en plus des trous observés dans la matrice du solide, plus nombreux que sur le charbon C400, un effondrement de la structure est visible : la matrice de ce solide est moins organisée après les deux traitements.

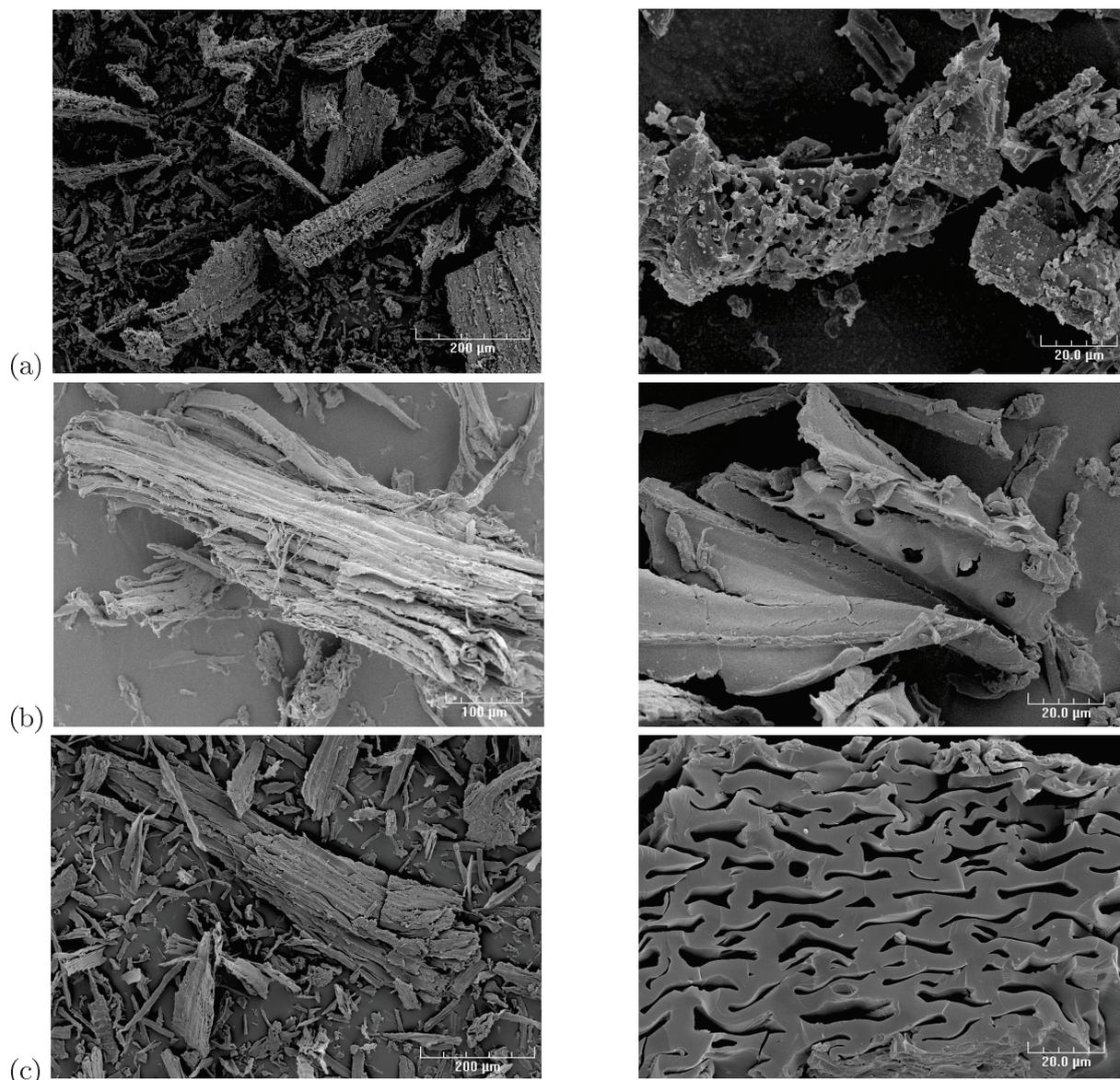


FIGURE 6.18 – Images MEB du charbon carboxylé C400-citrique (a) et après traitement dans l'eau (b) et dans l'acide acétique (c)

6.3.4 Discussion et conclusions partielles

Pour conclure cette partie sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des propriétés catalytiques de ces catalyseurs carbonés en réacteur fermé, il faut faire référence aux résultats obtenus dans le troisième chapitre pour avoir un point de comparaison.

L'utilisation de l'acide acétique en tant que co-solvant en réacteur fermé a permis d'observer un effet de synergie entre cet acide homogène et le catalyseur hétérogène dans la déshydratation du xylsoe en furfural. Deux raisons principales étaient invoquées, à savoir l'effet coopératif entre les sites catalytiques de surface et ceux apportés par le milieu homogène ainsi que l'effet du co-solvant organique qui favoriserait les réactions de surface. Afin de vérifier l'existence de l'un de ces

effets lors des tests catalytiques menés sur ces matériaux carbonés, les vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural ont été calculées après 6 heures de réaction et sont regroupées dans le Tableau 6.7.

TABLE 6.7 – Vitesses de disparition du xylose et de formation du furfural (10^{-4} mol.h $^{-1}$) dans l'eau et dans l'acide acétique. *Conditions* : 15 h, 150°C, 60 mL solvant, 0,6 g xylose, 30 mg catalyseur

Catalyseurs	Vitesse de disparition du xylose		Vitesse de formation du furfural	
	eau	acide acétique	eau	acide acétique
Aucun	0,7	1,1	0,4	0,8
C400	1,9	5,2	1,1	3,7
C400-citrique	0,4	2,4	0,3	1,7

D'après les données de ce tableau, un effet de synergie est largement marqué pour le charbon C400, mais beaucoup moins pour le C400-citrique. L'acide acétique est responsable de cet effet de synergie, mais un phénomène supplémentaire doit y contribuer. En effet, la modification des propriétés superficielles des matériaux carbonés due aux conditions hydrothermales tend à homogénéiser les surfaces des solides au niveau de la concentration superficielle en groupements carboxyliques.

Concernant les résultats catalytiques proprement dits, après 6 heures de réaction en milieu aqueux à 150°C, la conversion du xylose et le rendement en furfural obtenus avec le C400 sont comparables à ceux obtenus avec les meilleurs catalyseurs évalués. De plus, il permet d'augmenter la sélectivité en furfural obtenue à 58 %. La même tendance est observée en présence d'acide acétique aqueux (20 %pds) où la sélectivité en furfural atteinte avec le C400 est de l'ordre de 70 %pds.

Quand la durée de la réaction est allongée à 15 heures, les différences de performances catalytiques sont moins flagrantes mais les deux matériaux carbonés C400 et C400-citrique conduisent néanmoins à des résultats satisfaisants. En présence d'acide acétique le solide C400-citrique mène à 53% de rendement en furfural, le rendement le plus élevé obtenu dans ces conditions.

Ces résultats sont comparables aux meilleurs résultats reportés dans la littérature sans ajout de solvant organique d'extraction du furfural dans le milieu. 60 % de rendement en furfural étaient obtenus avec de l'oxyde de graphène sulfoné à 200°C par Lam *et al.* et 52 % avec du phosphate de zirconium comme catalyseur hétérogène à 170°C, les deux solides étant évalués en milieu purement aqueux [22, 23].

Pour finir, il faut noter la stabilité apparente remarquable de ces deux matériaux synthétisés comme l'ont montré les analyses infrarouge et celles d'adsorption de NH_3 suivie par microcalorimétrie. Ces charbons ne voient pas leur acidité diminuée suite à la réaction en réacteur fermé, mais au contraire exaltée et ce, malgré des modifications dans la nature des groupements carboxylique superficiels dans le cas de C400-citrique. Cette propriété contraire au phénomène classique de lixiviation des espèces actives observé dans le troisième chapitre, paraît être un grand avantage pour ces matériaux et permet de justifier une étude en réacteur continu présentée dans la partie suivante.

6.4 Tests catalytiques en réacteur continu

Ces matériaux carbonés carboxylés sont étudiés en réacteur à lit fixe pour compléter l'étude réalisée dans le quatrième chapitre.

6.4.1 Conditions standards

Dans un premier temps, les conditions standards définies dans le quatrième chapitre concernant les tests catalytiques en réacteur continu sont utilisées. Une température de 150°C et un débit de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sont donc appliqués sur une masse variable de catalyseur afin de minimiser la contribution de la catalyse homogène en faveur de la catalyse hétérogène. Le charbon est un catalyseur très peu dense, une masse maximale de 1 g de solide pourra être introduite dans le réacteur. Les conversions du xylose et les rendements en furfural obtenus dans de telles conditions en milieu purement aqueux sont présentés dans la Figure 6.19.

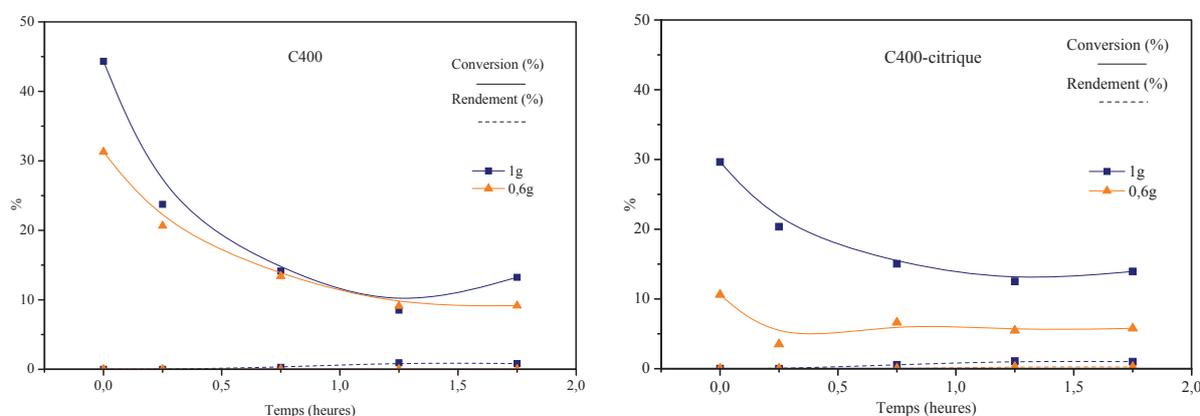


FIGURE 6.19 – Conversion du xylose et rendement en furfural, réacteur continu - Influence de la masse de solide, C400 (gauche) et C400-citrique (droite). *Conditions* : 150°C , $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 100 % eau, 1 %pds xylose.

Sur ces figures, l'efficacité des charbons paraît très limitée. Très actifs initialement, ils montrent une rapide désactivation après 20 min de réaction. Le rendement en furfural maximal obtenu est très faible. Les résultats obtenus en réacteur fermé en milieu aqueux avec le C400 sont loin d'être atteints, mais l'effet du débit volumique est non négligeable. Dans les conditions standards choisies, le débit volumique de la solution de xylose est de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ - correspondant à un temps de contact du xylose sur le catalyseur de $2,8 \text{ h}\cdot\text{g}^{-1}$ - débit a priori trop élevé pour que le charbon soit modifié de la même manière qu'en réacteur fermé.

Ces premiers tests permettent d'avoir une idée de l'efficacité de ces deux matériaux en réacteur continu, qui paraît limitée dans de telles conditions. Dans le troisième chapitre concernant l'étude de ces solides en réacteur fermé, il a été observé que le charbon C400 qui n'avait pas subi de modification préalable était plus efficace que le charbon carboxylé dans la majorité des cas. Ainsi, c'est ce matériau qui va être étudié plus en détail. Il a été vu également que la solution d'acide acétique permettait de modifier la structure de ce charbon de manière plus marquée qu'un milieu purement aqueux et menait à de meilleurs résultats catalytiques. Une optimisation des conditions réactionnelles permettant de déshydrater le xylose en furfural à l'aide de ce charbon C400 en milieu acide acétique (20 %pds) est donc réalisée.

6.4.2 Optimisation de la température

Afin d'étudier l'impact de la température sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural - et ainsi de l'optimiser - en présence du charbon C400, le temps de contact du xylose sur le solide ne sera pas varié, la masse de catalyseur introduite dans le réacteur est fixée à 1 g.

Le débit volumique de la solution aqueuse de xylose (1 %pds) est fixé à $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et la température est augmentée de 150 à 220°C. Les résultats sont présentés dans la Figure 6.20.

L'augmentation de la température a clairement un effet positif sur la réaction de déshydratation du xylose en furfural en présence du charbon C400 et ce, dès 170°C, où la conversion atteint plus de 80%, pour être quasi-totale à des températures supérieures. D'une manière générale il faut noter la période de mise en régime - surtout visible sur le rendement en furfural - d'une durée approximative d'une heure permettant d'atteindre un rendement maximal en furfural de 50 % à 200°C et correspondant peut être au temps nécessaire à la modification du charbon. Concernant le rendement en furfural, un autre point est à remarquer. A 220°C, il atteint 45 % au maximum pour une conversion quasi-totale. La température de 200°C semble donc être la température pour laquelle la sélectivité en furfural est maximale et égale à 52 %, des températures

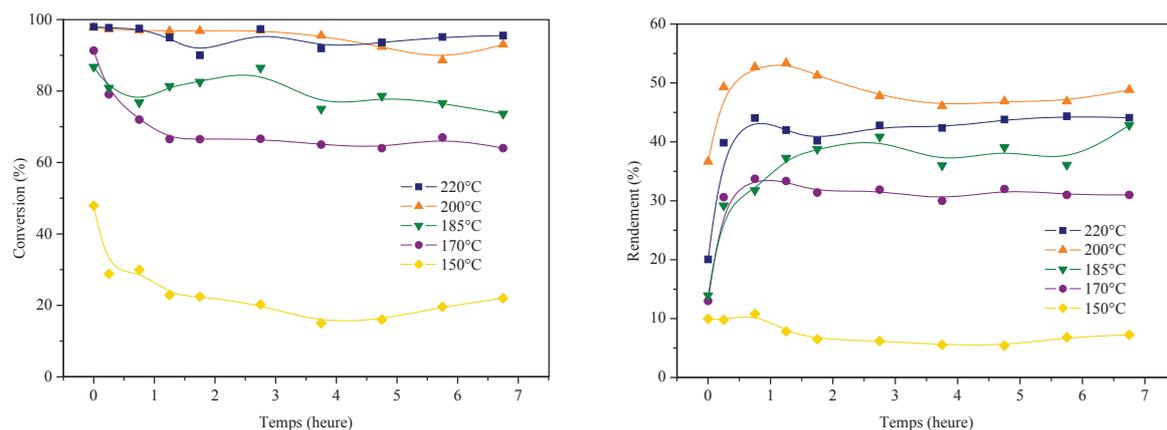


FIGURE 6.20 – Conversion du xylose (gauche) et rendement en furfural (droite), réacteur continu - Influence de la température, C400. *Conditions* : 1 g catalyseur, $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose.

supérieures favorisant la dégradation du furfural.

A titre de rappel et afin d'avoir un point de comparaison, les courbes montrant l'influence de la température et du débit en milieu purement homogène (20 %pds d'acide acétique) sont regroupées dans la Figure 6.21.

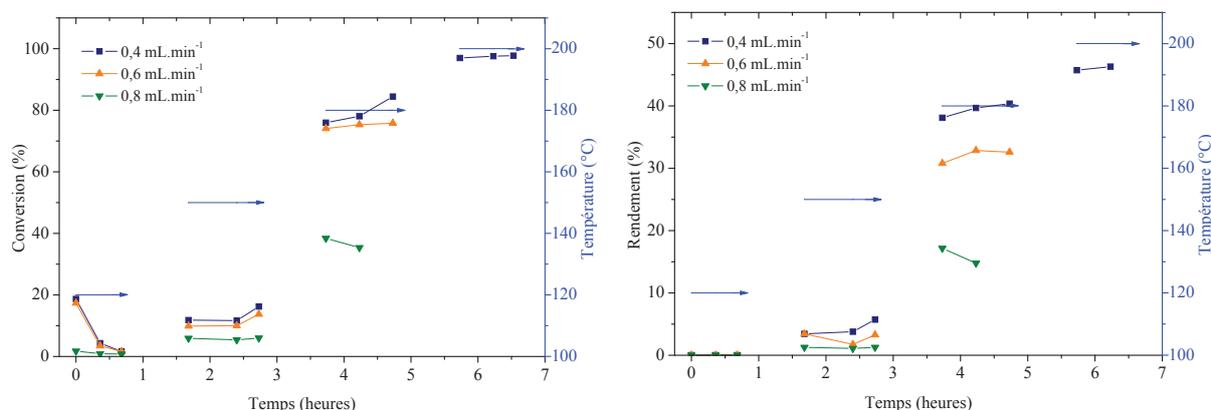


FIGURE 6.21 – Conversion du xylose (gauche) et rendement en furfural (droite), réacteur continu - Influence du débit et de la température. *Conditions* : sans catalyseur, 20 % acide acétique, 1 %pds xylose.

A 200°C , seul le débit de $0,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avait été testé et menait à une conversion du xylose et un rendement en furfural respectivement de 95 et 45 %. A 180°C , par contre, ils étaient de 75 et 35 % pour un débit de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

En présence du charbon C400, à 185°C et avec un débit de $0,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la conversion du xylose et le rendement en furfural sont de 80 et 40 %. Le gain d'efficacité catalytique apporté par le charbon n'excède pas 5 % en ce qui concerne la conversion et 5 % également pour le rendement en furfural. Ces résultats sont donc à nuancer du fait de la contribution prépondérante apportée

par la catalyse homogène à ces températures et due à l'acide acétique (20 %pds) surchauffé.

6.4.3 Etudes complémentaires pour la compréhension des résultats

Il a été vu que le charbon C400 n'apportait un rendement en furfural supérieur que de 5 % à celui obtenu en milieu purement homogène dans des conditions similaires à 200°C. Les solides sont étudiés après réaction pour essayer de mieux comprendre ces résultats. De plus, il a été noté la période de mise en régime essentiellement visible sur le rendement en furfural. Les produits secondaires de la réaction ont donc été analysés afin de tenter de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette réaction.

6.4.3.1 Caractérisation des catalyseurs après réaction

Pour caractériser les solides en fin de réaction, des analyses infrarouge ont été essentiellement réalisées. Dans la Figure 6.22, est présenté l'agrandissement des spectres infrarouge réalisés sur les charbons en fin de réaction pour analyser l'impact de la température sur la structure du solide.

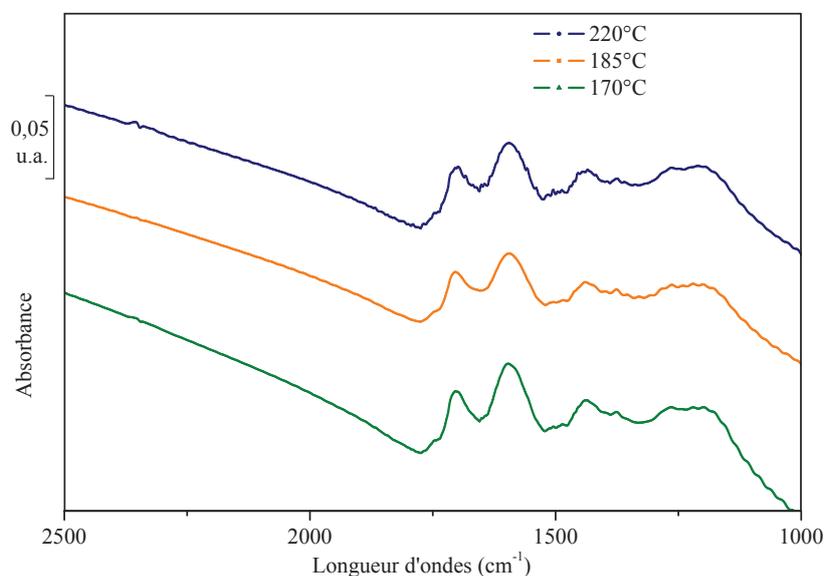


FIGURE 6.22 – Spectres infrarouge de C400 après réaction - Influence de la température, 0,6 mL.min⁻¹

Les deux bandes caractéristiques des groupements fonctionnels de surface sont bien visibles, il s'agit de celle des vibrations ν C=O à 1716 cm⁻¹ des groupes carboxylique et de celle des vibrations ν C=C des aromatiques à 1612 cm⁻¹.

A première vue, la structure du solide récupéré en fin de réaction ne semble pas être dépen-

dante des conditions réactionnelles mais dans tout les cas, l'augmentation de l'aire de la bande caractéristique des vibrations ν C=O est visible. Le rapport des vibrations ν C=O/ ν C=C est présenté dans le Tableau 6.8.

TABLE 6.8 – Rapport des aires intégrées des vibrations ν C=O/ ν C=C - Influence de la température

Température (°C)	Rapport ν C=O/ ν C=C
220	0,70
185	0,93
170	0,65

Aucune conclusion claire ne peut être tirée de ces valeurs, aucune corrélation n'étant mise en exergue entre les conditions réactionnelles et le rapport ν C=O/ ν C=C en fin de réaction. Toutefois, il faut noter que dans tous les cas ce rapport est largement supérieur à celui du matériau initial C400 qui était de 0,05.

Les mêmes caractérisations que celles réalisées sur les solides récupérés en réacteur fermé ont été faites sur ces solides suite aux réactions en réacteur continu. L'analyse des courbes de microcalorimétrie et des images de microscopie électronique à balayage donnent les mêmes informations que précédemment. En effet, les courbes de microcalorimétrie montrent que la réaction en présence d'acide acétique à haute température n'a pas impacté le nombre total de sites acides mais a légèrement diminué leur force. L'analyse des clichés de microscopie a quant à elle pu montrer l'apparition de trous de même taille que précédemment, attestant ainsi la modification la structure superficielle du charbon.

6.4.3.2 Identification et quantification des produits secondaires

Pour la quantification des produits secondaires de réaction, la même méthodologie a été utilisée qu'en réacteur fermé. Ainsi, tous ces composés ont été considérés comme ayant un coefficient de réponse analogue à celui de l'acide lévulinique, qui était lui-même étalonné, et un rendement global en produit secondaire est donc estimé. Les résultats sont présentés dans la Figure 6.23.

D'après les valeurs de ces résultats, le rendement en produits autres que le furfural serait de l'ordre de 20 % tout au long de la réaction. Ces rendements calculés sont évidemment à nuancer du fait que le coefficient de réponse analytique ne corresponde pas exactement à tous les produits formés en sus du furfural et de l'acide lévulinique. Les mêmes produits secondaires obtenus lors

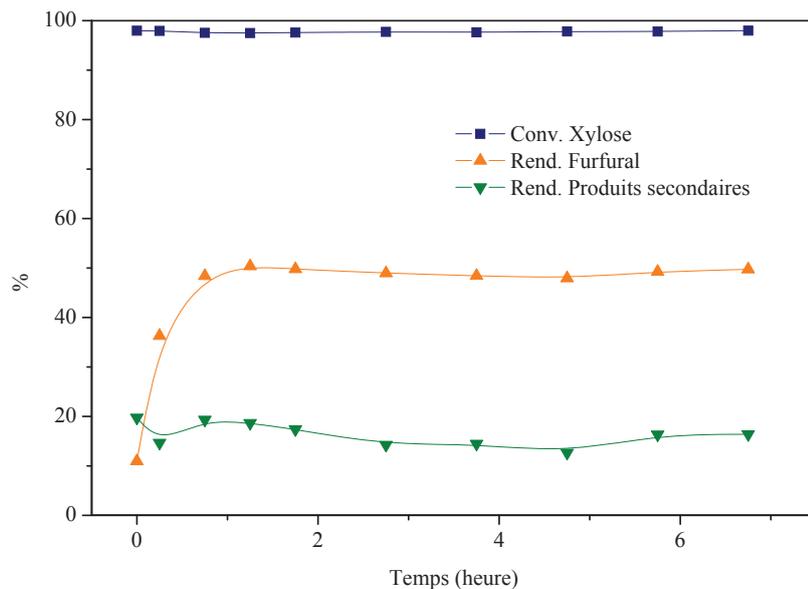


FIGURE 6.23 – Conversion du xylose et rendements en furfural et produits secondaires, C400.
Conditions : 200°C, 0,4 mL.min⁻¹, 1 g catalyseur, 20 % acide acétique

des analyses des solutions en réacteur fermé sont identifiés dans le liquide réactionnel récolté lors des réaction en réacteur continu.

6.4.4 Conclusions partielles

En milieu purement aqueux et dans les conditions standards définies dans le quatrième chapitre lors de l'étude en réacteur continu, les charbons C400 et C400-citrique ne se sont pas montrés efficaces pour déshydrater le xylose en furfural. En présence d'acide acétique à cette température (150°C), une amélioration de la vitesse de déshydratation du xylose en furfural est observée, mais les rendement restent modestes, 8 % de rendement en furfural pour 24 % de conversion en régime stabilisé. A température supérieure, la présence de charbon semble améliorer le rendement en furfural de 5 % par rapport au milieu homogène. Ainsi, un rendement en furfural proche de 50 % est obtenu à 200°C pour une conversion totale du xylose.

6.5 Conclusions

Finalement, ce chapitre présentait la synthèse, la caractérisation et l'étude de nouveaux catalyseurs carbonés carboxylés pour déshydrater le xylose en furfural. A l'aide d'acides carboxyliques et en particulier l'acide citrique, de l'épicéa pyrolysé a pu être acidifié de manière concluante, comme l'ont montrées les différentes analyses effectuées sur ce solide. D'après les différentes ré-

actions réalisées, il est fort probable que ce greffage ait lieu via une réaction d'estérification de surface entre la fonction hydroxyle de l'acide et un groupe carboxylique présent à la surface du charbon C400.

L'épicéa pyrolysé et le charbon fonctionnalisé ont été testés en réacteur fermé, et en présence d'acide acétique après 15 heures de réaction à 150°C, ils mènent à un rendement en furfural de 53 %. De plus, au niveau de leurs propriétés acides bien que des modifications de surface aient lieu en cours de réaction, ces matériaux présentent une apparente stabilité. En effet, si des groupements carboxyliques initialement greffés sur le charbon sont éliminés lors de la réaction, de nouveaux apparaissent.

Par contre, en réacteur continu, il a fallu durcir les conditions réactionnelles - et en particulier augmenter la température à 200°C en présence d'acide acétique - pour obtenir un rendement en furfural stable de l'ordre de 45 % pour une conversion quasi-totale. Dans les conditions standards à 150°C en présence d'acide acétique, l'effet bénéfique de l'ajout du catalyseur est observé par rapport au milieu homogène mais le rendement en furfural reste limité à 8 % pour une conversion de 22 % après un temps de désactivation.

Le grand avantage de ces catalyseurs en comparaison à ceux étudiés dans les chapitres précédents est leur grande stabilité apparente face aux conditions réactionnelles. En effet, ils ne subissent pas de lixiviation des espèces actives, et celles-ci sont au contraire créées par le milieu.

Bibliographie

- [1] I.M. Lokman, U. Rashid, R. Yunus, and Y. Taufiq-Yap. Carbohydrate-derived solid acid catalysts for biodiesel production from low-cost feedstocks : A review. *Catal. Rev. : Sci. Eng.*, 56(2) :187–219, 2014.
- [2] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, and M. Hara. Green chemistry : Biodiesel made with sugar catalyst. *Nature*, 438(7065) :178, 2005.
- [3] M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, and S. Hayashi. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chem. Mater.*, 18(13) :3039–3045, 2005.
- [4] M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J.N. Kondo, S. Hayashi, and K. Domen. A carbon material as a strong protonic acid. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43(22) :2955–2958, 2004.
- [5] J. Janaun and N. Ellis. Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts. *Appl. Catal., A*, 394(1-2) :25–31, 2011.
- [6] V. Budarin, J.H. Clark, J.J.E. Hardy, R. Luque, K. Milkowski, S.J. Tavener, and A.J. Wilson. Starbons : new starch-derived mesoporous carbonaceous materials with tunable properties. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 :3782–3786, 2006.
- [7] M. Kitano, K. Arai, A. Kodama, T. Kousaka, K. Nakajima, S. Hayashi, and M. Hara. Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area. *Catal. Lett.*, 131(1-2) :242–249, 2009.
- [8] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, and P. Feng. Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel. *Carbohydr. Res.*, 46(13) :1664–1669, 2008.
- [9] M. Karaki, A. Karout, J. Toufaily-Hamiyeh, F. Rataboul, N. Essayem, and B. Lebeau. Synthesis and characterization of acidic ordered mesoporous organosilica SBA-15 : Application to the hydrolysis of cellobiose and insight into the stability of the acidic functions. *J. Catal.*, 305 :204–216, 2013.
- [10] A. Shaabani, A. Rahmati, and Z. Badri. Sulfonated cellulose and starch. New biodegradable and renewable solid acid catalysts for efficient synthesis of quinolines. *Catal. Commun.*, 9(1) :13–16, 2007.
- [11] M. Olivares-Marin, C. Fernandez-Gonzalez, A. Macias-Garcia, and V. Gomez-Serrano. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy Fuels*, 21(5) :2942–2949, 2007.
- [12] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, H. Yamaguchi, D. Kato, S. Hayashi, and M. Hara. Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid. *J. Sci. Ind. Res.*, 12(6) :1029–1034, 2010.
- [13] G. Chen and B. Fang. Preparation of solid acid catalyst from glucose-starch mixture for biodiesel production. *Bioresour. Technol.*, 102(3) :2635–2640, 2011.
- [14] J.L. Grandmaison, J. Thibault, S. Kaliaguine, and P.D. Chantal. Fourier-transform infrared spectrometry and thermogravimetry of partially converted lignocellulosic materials. *Anal. Chem.*, 59(17) :2153–7, 1987.
- [15] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon, and N. Essayem. Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Bronsted and Lewis acids : Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. *Appl. Catal., B*, 105(1-2) :171–181, 2011.
- [16] D. Barron, S. Buti, M. Ruiz, and J. Barbosa. Evaluation of acidity constants and preferential solvation in tetrahydrofuran-water mixtures. *Polyhedron*, 18(25) :3281–3288, 1999.
- [17] L. Pfendt, B. Drazic, G. Popovic, B. Drakulic, Z. Vitnik, and I. Juranic. Determination of all pKa values of some di- and tri-carboxylic unsaturated and epoxy acids and their polylinear correlation with the carboxylic group atomic charges. *J. Chem. Res., Synop.*, 5 :247–248, 0501–0514, 2003.
- [18] H.A. Azab, I.T. Ahmed, and M.R. Mahmoud. Potentiometric determination of the apparent dissociation constants of some dicarboxylic acids in various hydroorganic media. *J. Chem. Eng. Data*, 42(3) :593–596, 1997.
- [19] L.J. Bellamy. The infra-red spectra of complex molecules, 1954.
- [20] G. Tondi, A. Pizzi, L. Delmotte, J. Parmentier, and R. Gadiou. Chemical activation of tannin-furanic carbon foams. *Ind. Crops Prod.*, 31(2) :327–334, 2010.
- [21] B. Tsyntsarski, B. Petrova, T. Budinova, N. Petrov, L.F. Velasco, J.B. Parra, and C.O. Ania. Porosity development during steam activation of carbon foams from chemically modified pitch. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 154 :56–61, 2012.
- [22] E. Lam, J.H. Chong, E. Majid, Y. Liu, S. Hrapovic, A.C.W. Leung, and J.H.T. Luong. Carbocatalytic dehydration of xylose to furfural in water. *Carbon*, 50(3) :1033–1043, 2012.
- [23] L. Cheng, C. Guo, X. Song, G. Yu, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, and W. Ding. High performance mesoporous zirconium phosphate for dehydration of xylose to furfural in aqueous-phase. *RSC Adv.*, 3(45) :23228–23235, 2013.

Conclusions générales

L'objectif général de ce travail était d'étudier la déshydratation du xylose en furfural par catalyse hétérogène acide en phase aqueuse, pour pallier les problèmes associés à l'utilisation de l'acide sulfurique, catalyseur homogène employé dans l'industrie, mais également au manque de sélectivité du procédé commercial. Les données issues de la littérature ont montré que l'une des voies privilégiées aujourd'hui repose sur l'emploi de différents solvants organiques pour extraire le furfural au cours de la réaction. En effet, ce dérivé furanique est instable dans les conditions réactionnelles. Cette méthodologie permet ainsi d'améliorer significativement le rendement en furfural en limitant sa dégradation en phase aqueuse. Ces solvants organiques, en particulier le toluène, sont toxiques et non respectueux de l'environnement. Ainsi, le but de cette thèse a été de travailler sans solvant organique d'extraction.

Dans la première partie de ce travail, la réaction a été utilisée en réacteur fermé et a permis d'effectuer un criblage de plusieurs familles de catalyseurs solides acides représentant des propriétés acides et physico-chimiques variées. Le milieu purement aqueux ainsi qu'une solution aqueuse d'acide acétique (20 %pds) associés à ces catalyseurs solides ont été étudiés sous des températures et des durées de réaction variables. Cette première étude a mis en évidence un effet de synergie entre l'acide acétique et certains solides acides, permettant d'améliorer les rendements en furfural, pouvant alors atteindre 60%. Plusieurs explications ont été mises en avant pour expliquer cet effet, notamment la participation des espèces acides de Lewis présentes à la surface des catalyseurs parfois solubilisées dans le milieu aqueux. En effet il s'est avéré que certains des catalyseurs évalués n'étaient pas stables dans les conditions utilisées, le métal se lixiviant. Ceci, recoupé aux résultats catalytiques a permis de sélectionner un nombre plus réduit de catalyseurs pour l'étude en réacteur continu.

Pour cette étude en réacteur à lit-fixe en phase aqueuse, très peu utilisé dans la littérature pour déshydrater le xylose en furfural par catalyse hétérogène, il a tout d'abord fallu choisir précisément les conditions réactionnelles. Elles ont été fixées dans le but de limiter la contribution

de la catalyse homogène apportée par le milieu aqueux ou le milieu eau-acide acétique, tout en laissant libre cours à la catalyse hétérogène. Ces conditions étant fixées, l'Amberlyst 70, l'argile K10, l'hydroxyde de niobium ainsi que certaines zéolites ont été évalués. Dans l'ensemble, ces solides mènent à des rendements en furfural limités, le rendement maximal en furfural obtenu étant de 30 % pour l'hydroxyde de niobium, le plus performant de la série. Une optimisation du milieu homogène a par ailleurs été réalisée en étudiant différents acides carboxyliques à différentes concentrations. Il en est ressorti qu'une solution d'acide acétique à 50 %pds ou une solution d'acide formique à 15 %pds à 180°C permettent d'obtenir un rendement en furfural de l'ordre de 40 %. Une rapide étude cinétique a permis la détermination de l'ordre de la réaction en milieu homogène (eau ou acide acétique) ou en présence de NbOH.

Afin d'augmenter ce rendement en furfural, deux familles de catalyseurs ont été étudiées en détail. En premier lieu, ce sont des solides à base d'hydroxyde de niobium modifié qui ont été synthétisés et évalués. L'étude est partie de l'observation que l'hydroxyde de niobium était un des catalyseurs minéraux les plus actifs et stables, toutes conditions confondues. Des études préliminaires consistant à évaluer l'impact de l'insertion du niobium isolé dans une matrice, ou l'effet de la calcination de NbOH sur ses performances catalytiques, n'ont pas eu de succès. NbOH étant un catalyseur possédant une acidité de Lewis prépondérante, l'idée testée a été de modifier l'équilibre entre acidité de Lewis et acidité de Brønsted. En effet, plusieurs études ont été reportées dans la littérature montrant que les sites acides de Lewis seraient responsables de l'isomérisation xylose-xylulose, étape supposée nécessaire, alors que les sites acides de Brønsted permettraient la déshydratation du xylulose en furfural. Ainsi, des échanges anioniques ont été réalisés avec l'acide phosphorique pour augmenter la contribution de l'acidité de Brønsted. La teneur finale réelle en phosphore apportée s'est révélée largement inférieure à celle voulue, mais cela a toutefois permis de modifier la proportion des sites acides Brønsted/sites acides de Lewis. Les résultats catalytiques avec ces matériaux ont montré une conversion plus faible en xylose qu'avec NbOH pour un rendement en furfural identique. Cela confirme le rôle joué par l'équilibre entre les différents sites acides superficiels.

Enfin, une dernière famille de catalyseurs a été évaluée, des solides à base de charbons fonctionnalisés. Le but de l'étude de ces catalyseurs était d'hétérogénéiser les fonctions carboxyliques actives et sélectives dans la formation du furfural mais aussi de comprendre l'effet de synergie précédemment observé. Des préparations originales à base d'épicéa pyrolysé ont été réalisées à cette fin. Ainsi, après avoir déterminé la température optimale de pyrolyse d'épicéa au regard

de sa capacité à être fonctionnalisé, le charbon a été obtenu avec de l'acide citrique. Afin de comprendre le mode de greffage, plusieurs acides carboxyliques ont été testés. Il a été montré que la réaction est une estérification de surface entre un groupement carboxylique de l'acide avec une fonction hydroxyle présente à la surface du charbon. Les deux matériaux carbonés, l'épicéa pyrolysé et le charbon carboxylé ont été évalués en réacteur fermé. D'une façon surprenante, il s'est avéré que l'épicéa pyrolysé menait à de meilleurs résultats que le charbon carboxylé, alors que ce dernier est plus acide. Après 15 heures de réaction dans l'acide acétique aqueux à 150°C, ces solides mènent à un rendement en furfural de 53%. A la différence des zéolithes avec lesquelles un rendement similaire pouvait être obtenu dans les mêmes conditions, les deux charbons sont très stables en terme de lixiviation et ne voient pas leur acidité diminuer mais au contraire augmenter au cours de la réaction, en particulier pour l'épicéa pyrolysé. Cette observation a conduit à l'évaluation exclusive de ce dernier solide en réacteur continu qui permet l'obtention d'un rendement en furfural de 45% à 200°C, soit un gain de 5% par rapport au milieu homogène dans ces conditions de température et de débit.

Ainsi, la réaction de déshydratation du xylose en furfural a été étudiée sur des catalyseurs solides acides sans solvant d'extraction. Dans certains cas, les résultats obtenus permettent de concurrencer ceux décrits dans la littérature. Toutefois une étude sur des durées plus longues de la stabilité des catalyseurs synthétisés devra être réalisée, afin de valider complètement leur utilisation.

Le furfural est un composé chimique produit à l'échelle industrielle à partir de pentoses, et principalement de xylose. Cette transformation est réalisée en présence d'acides minéraux et de solvants d'extractions organiques.

L'objectif de cette thèse est d'étudier de façon systématique et approfondie le remplaçant de ces acides minéraux par des acides organiques ou solides, pour la déshydratation du xylose en furfural. L'utilisation de réacteurs fermés ou à flux continu a été comparée, tout en évitant le recours aux solvants d'extraction. Pour ce faire, une large gamme de catalyseurs hétérogènes est caractérisée et évaluée afin de rechercher des corrélations entre efficacité et propriétés. Les réactions en réacteur fermé permettent de montrer que l'utilisation d'une solution aqueuse d'acide acétique mène à un effet de synergie entre les catalyseurs hétérogène et homogène, conduisant à de meilleurs résultats. Elles ont également permis de réduire le panel de catalyseurs possibles, certains d'entre eux n'étant pas stables dans les conditions utilisées.

Une fois les conditions optimales de réaction mises en place en réacteur continu, deux types de catalyseurs ont été développés afin d'augmenter la sélectivité en furfural obtenue. Des catalyseurs à base de charbons acidifiés avec de l'acide citrique ont montrés des résultats très satisfaisants, en plus d'une excellente stabilité. Des catalyseurs à base de niobium phosphaté ont permis d'améliorer la sélectivité en furfural et également de mettre en évidence l'importance du type de sites acides à la surface du solide. Les sites acides de Lewis isomériseraient le xylose en xylulose qui serait ensuite déshydraté en furfural par les sites acides de Brønsted.

CATALYTIC DEHYDRATION OF XYLOSE INTO FURFURAL

Furfural is a chemical produced in industry from pentoses and mainly xylose. This reaction is led in presence of mineral acids and organic extraction solvents.

The aim of this thesis is to deeply study replacement of those mineral acids by organic ones or solid acids to dehydrate xylose into furfural. Both batch and fix-bed reactor have been used and compared, avoiding extracting solvent uses. To do so, a screening of different acids catalysts previously characterized is realized, trying to correlate the results with acid properties. First results with batch reactor show that using acetic acid aqueous solution leads to a synergetic effect between both catalysts heterogeneous and homogeneous, improving results. They also reduce the number of catalysts, most of them being not stable.

To use the fix-bed reactor, optimal reaction conditions have been settled to dehydrate xylose into furfural. Two kinds of acid catalysts are developed next in order to increase furfural selectivity, by-products being produced in a important proportion. So, carbon-based catalysts are acidified with citric acid and show promising results, further to their high stability. Additionally, phosphated-niobium based catalysts lead to higher furfural selectivity, and highlight the importance of superficial acid sites. Lewis acid sites would lead to xylose isomere, xylulose which would be then dehydrated into furfural by Brønsted acid sites.

DISCIPLINE : Chimie

MOTS-CLÉS : Xylose, furfural, déshydratation, catalyseurs acides
