



**HAL**  
open science

## Conversion catalytique de composés modèles de biomasse en conditions hydrothermales

Xavier Besse

► **To cite this version:**

Xavier Besse. Conversion catalytique de composés modèles de biomasse en conditions hydrothermales. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10196 . tel-01423869

**HAL Id: tel-01423869**

**<https://theses.hal.science/tel-01423869>**

Submitted on 1 Jan 2017

**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.

# **THESE**

Présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

SPECIALITE CHIMIE

pour l'obtention

du **DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 29 octobre 2015

par

M. Xavier BESSE

---

## **Conversion catalytique de composés modèles de biomasse en conditions hydrothermales.**

---

Directeurs de thèse :  
Dr Nolven GUILHAUME  
Dr Yves SCHUURMAN

Jury :

|  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| Mme Karine de OLIVEIRA-VIGIER (Rapporteur) | MdC Université de Poitiers        |
| M Franck DUMEIGNIL (Rapporteur)            | Professeur, Université de Lille 1 |
| M Pascal FONGARLAND                        | Professeur, Université Lyon 1     |
| Mme Nolven GUILHAUME                       | CR-CNRS, IRCELYON Villeurbanne    |
| M Yves SCHUURMAN                           | DR-CNRS, IRCELYON Villeurbanne    |
| Mme Anne ROUBAUD (Examinatrice)            | Ingénieur, CEA Grenoble           |
| Mme Céline BERTINO-GHERA (Invitée)         | Ingénieur, IFPEN Solaize          |

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

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

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

## **Résumé :**

La liquéfaction de biomasse en conditions hydrothermales est un procédé intéressant pour les ressources contenant naturellement une part importante d'eau. Ce type de procédé a lieu dans des conditions de hautes température et pression (250-370 °C, 50-250 bar). Dans ces circonstances, différentes propriétés physico-chimiques de l'eau sont modifiées permettant notamment de faciliter les réactions de dégradation des polymères structurant la biomasse. Ce travail de thèse a eu pour but l'étude de la réactivité en conditions hydrothermales de différentes molécules modèles représentant divers segments d'une biomasse concrète. L'effet de l'ajout de catalyseurs hétérogènes dans le milieu réactionnel a été étudié. Ces catalyseurs ayant été caractérisés avant et après les avoir soumis à des conditions hydrothermales. Le catalyseur Pt/C synthétisé présentant des résultats prometteurs, différentes études cinétiques ont été menées sur les molécules modèles ciblées en présence de ce catalyseur.

## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), au sein de l'équipe de recherche Ingénierie et Intensification des Procédés dans le cadre du projet ANR LIQHYD (ANR-12-BIME-003). Les partenaires de ce projet impliqués dans le projet LIQHYD sont A3i Innovation, le CEA de Grenoble ainsi que la Chambre de Commerce et d'Industrie de la Drôme.

J'aimerais premièrement remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Je souhaite remercier particulièrement madame Nolven GUILHAUME et monsieur Yves SCHUURMAN pour avoir encadré ce travail de thèse. Leur aide et leurs précieux conseils m'ont permis de conduire ce projet jusqu'à son terme.

Je souhaite également remercier monsieur Christophe GEANTET sans qui je n'aurais sans doute pas eu l'opportunité d'effectuer ce travail.

Merci également à l'ensemble des membres de l'équipe Ingénierie et Intensification des Procédés dans laquelle j'ai passé trois années constructives.

Pour terminer, je remercie également ma compagne Marie, mes amis, ma sœur Virginie, mes grands-parents, mes parents et ma tante Marie-Louise qui ont cru en moi et m'ont toujours été d'un profond soutien.

# SOMMAIRE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Vue d'ensemble.....</b>   | <b>11</b> |
| <b>Chapitre 1 .....</b>  | <b>17</b> |
| <b>Bibliographie .....</b>   | <b>17</b> |
| 1.1 Introduction.....  | 19        |
| 1.2 Composition de la biomasse à traiter.....  | 19        |
| 1.2.1 La cellulose .....   | 20        |
| 1.2.2 L'hémicellulose .....  | 21        |
| 1.2.3 La lignine .....   | 21        |
| 1.2.4 Les lipides .....  | 22        |
| 1.2.5 Les protéines.....   | 23        |
| 1.2.6 Les minéraux et composés organiques extractibles.....  | 24        |
| 1.3 Conversion de biomasse en bio-huiles.....  | 24        |
| 1.3.1 Introduction.....  | 24        |
| 1.3.2 Production de bio-huiles.....  | 25        |
| 1.3.2.1 Pyrolyse « Flash » .....   | 26        |
| 1.3.2.2 Liquéfaction hydrothermale.....  | 26        |
| 1.3.2.2.1 Traitement hydrothermal.....   | 26        |
| 1.3.2.2.2 Propriétés de l'eau en conditions hydrothermales .....   | 29        |
| 1.3.3 Exemples de liquéfaction de biomasse en conditions hydrothermales ...                              | 33        |
| 1.3.3.1 Cellulose, hémicellulose et amidon .....   | 33        |
| 1.3.3.2 Lignine .....  | 35        |
| 1.3.3.3 Charges réelles.....   | 36        |
| 1.3.4 Caractéristiques des bio-huiles .....  | 38        |
| 1.4 Valorisation de la bio-huile.....  | 40        |
| 1.4.1 Introduction.....  | 40        |
| 1.4.2 L'hydrodésoxygénation.....   | 42        |
| 1.4.3 Le craquage catalytique.....   | 44        |
| 1.4.4 Les émulsions avec du carburant diesel.....  | 44        |
| 1.4.5 Le vaporeformage .....   | 45        |
| 1.4.6 Valorisation de la bio-huile en utilisant un donneur d'hydrogène.....                              | 46        |
| 1.5 Rôle des catalyseurs dans les procédés hydrothermaux.....  | 47        |
| 1.5.1 Introduction.....  | 47        |
| 1.5.2 Catalyse homogène .....  | 48        |
| 1.5.3 Catalyse hétérogène.....   | 51        |
| 1.6 Conclusion .....   | 55        |
| Références .....   | 56        |
| <b>Chapitre 2.....</b>   | <b>65</b> |
| <b>Choix des molécules modèles.....</b>  | <b>65</b> |
| 2.1 Présentation du projet .....   | 67        |
| 2.2 Choix des molécules modèles .....  | 72        |
| 2.2.1 Introduction.....  | 72        |
| 2.2.2 Etude des cassures de liaisons caractéristiques dans la lignine, choix des molécules modèles ..... | 73        |
| 2.2.2.1 $\beta$ -O-4 .....   | 74        |

|  |    |
|--|----|
| 2.2.2.2 $\alpha$ -O-4 et 4-O-5.....  | 76 |
| 2.2.2.3 Liaisons carbone-carbone .....   | 77 |
| 2.2.3 L'eugénol : étude de transformation d'un monomère de lignine en conditions hydrothermales..... | 79 |
| 2.2.4 L'acide linoléique : hydrogénation et décarboxylation pour la production d'alcane.....         | 82 |
| 2.3 Conclusion .....   | 83 |
| Références .....   | 84 |

## **Chapitre 3..... 89**

### **Dispositifs expérimentaux, techniques et procédures d'analyse, protocoles opératoires. .... 89**

|  |     |
|--|-----|
| 3.1 Introduction.....  | 91  |
| 3.2 Système de traitement hydrothermal.....  | 91  |
| 3.3 Techniques et procédures d'analyse .....   | 97  |
| 3.3.1 Analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse ..... | 97  |
| 3.3.2 Analyses des tests sur l'eugénol.....  | 98  |
| 3.3.3 Analyses des tests sur les dimères.....  | 99  |
| 3.3.4 Analyses des tests sur l'acide linoléique. ....  | 100 |
| 3.4 Synthèse, vieillissement et dispositifs de caractérisation des catalyseurs ...                           | 101 |
| 3.4.1 Synthèse des catalyseurs utilisés.....   | 101 |
| 3.4.2 Vieillissement hydrothermal des catalyseurs .....  | 103 |
| 3.4.3 Dispositifs de caractérisation des catalyseurs .....   | 103 |
| 3.4.3.1 Analyses élémentaires des catalyseurs et des surnageants.....  | 103 |
| 3.4.3.2 Mesure de surface spécifique .....   | 104 |
| 3.4.3.3 Chimisorption.....   | 104 |
| 3.4.3.4 Diffraction Rayons X .....   | 104 |
| 3.4.3.5 Microscopie électronique en transmission.....  | 105 |
| 3.5 Méthode de modélisation.....   | 105 |

## **Chapitre 4..... 107**

### **Choix et caractérisation des catalyseurs..... 107**

|   |     |
|---|-----|
| 4.1 Introduction.....   | 108 |
| 4.2 Choix des catalyseurs .....   | 109 |
| 4.2.1 Introduction.....   | 109 |
| 4.2.2 Hydrotalcites.....  | 110 |
| 4.2.3 Silice-alumine.....   | 111 |
| 4.2.4 Choix des métaux supportés .....  | 111 |
| 4.2.5 Catalyseurs supportés sur charbon.....  | 112 |
| 4.2.6 Catalyseurs supportés sur zircone.....  | 112 |
| 4.3 Caractérisations des catalyseurs avant et après vieillissement. ....                                      | 113 |
| 4.3.1 Analyses chimiques des catalyseurs .....  | 113 |
| 4.3.2 Mesure de surface spécifique. ....  | 114 |
| 4.3.3 Lixiviation des catalyseurs. ....   | 116 |
| 4.3.4 Détermination de la tailles moyenne des particules métalliques par chimisorption d'H <sub>2</sub> ..... | 117 |
| 4.3.5 Diffraction des Rayons X .....  | 118 |
| 4.3.5.1 DRX sur les catalyseurs déposés sur charbon .....   | 118 |
| 4.3.5.2 DRX sur les catalyseurs déposés sur zircone .....   | 119 |
| 4.3.5.3 DRX sur les hydrotalcites .....   | 120 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3.5.4 DRX sur la silice-alumine ..... | 123 |
| 4.4 Conclusion .....                    | 125 |
| Références .....                        | 127 |

## **Chapitre 5..... 131**

### **Conversion hydrothermale de l'eugénol comme molécule modèle d'un monomère de lignine ..... 131**

|   |     |
|---|-----|
| 5.1 Introduction.....   | 133 |
| 5.2 Résultats et discussions.....   | 135 |
| 5.2.1 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence d'hydrotalcites. ....     | 135 |
| 5.2.2 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence de métaux supportés. .... | 137 |
| 5.2.3 Tests en présence de composés inorganiques et en conditions basiques .....                  | 141 |
| 5.2.4 Produits de transformation de l'éthanol seul en présence de Pt/C .....                      | 143 |
| 5.2.5 Etude cinétique.....  | 145 |
| 5.2.5.1 Influence de la concentration initiale en eugénol.....                                    | 145 |
| 5.2.5.2 Influence de la quantité de catalyseur .....  | 146 |
| 5.2.5.3 Influence de la température.....  | 147 |
| 5.2.5.4 Influence de la concentration initiale et de la nature de l'alcool... ..                  | 147 |
| 5.2.5.5 Influence de l'ajout de zéolithe sur la transformation de l'eugénol. ....                 | 149 |
| 5.2.6 Modélisation et mécanisme réactionnel.....  | 151 |
| 5.2.6.1 Détermination du modèle .....   | 151 |
| 5.2.6.2 Optimisation des paramètres.....  | 153 |
| 5.2.6.3 Estimation des paramètres .....   | 153 |
| 5.3 Conclusion .....  | 157 |
| Références .....  | 158 |

## **Chapitre 6..... 161**

### **Conversion hydrothermale de dimères représentatifs de liaisons intra-lignine ..... 161**

|   |     |
|---|-----|
| 6.1 Introduction.....   | 163 |
| 6.2 Benzylphényléther .....   | 164 |
| 6.2.1 Introduction.....   | 164 |
| 6.2.2 Profil de réaction du benzylphényléther.....  | 165 |
| 6.2.3 Influence de la concentration initiale en Benzylphényléther. ....                   | 167 |
| 6.2.4 Influence de la température .....   | 168 |
| 6.3 4-phénoxyphénol .....   | 170 |
| 6.3.1 Introduction.....   | 170 |
| 6.3.2 Profil de réaction du 4-phénoxyphénol.....  | 171 |
| 6.3.4 Influence de la température .....   | 172 |
| 6.4 Mélange de benzylphényléther et de 4-phénoxyphénol .....                              | 174 |
| 6.5 Composés modèles de la liaison $\beta$ -O-4 .....                                     | 175 |
| 6.5.1 Introduction.....   | 175 |
| 6.5.2 Tests sur le 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone.....             | 176 |
| 6.5.2.1 Profil de réaction du 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone ..... | 176 |



|   |     |
|---|-----|
| 6.5.2.2 Influence de la température.....                                | 177 |
| 6.5.3 Tests sur le guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther .....            | 178 |
| 6.5.3.1 Profil de réaction du guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther ..... | 178 |
| 6.5.3.2 Influence de la température.....                                | 180 |
| 6.6 Bisphénols A et F.....  | 181 |
| 6.6.1 Introduction.....   | 181 |
| 6.6.2 Tests sur le bisphénol A .....                                    | 182 |
| 6.6.2.1 Profils de réaction du bisphénol A.....                         | 182 |
| 6.6.2.2 Influence de la concentration initiale en Bisphénol A.....      | 184 |
| 6.6.2.3 Influence de la température.....                                | 185 |
| 6.6.3 Tests sur le bisphénol F .....                                    | 186 |
| 6.6.3.1 Profil de réaction du bisphénol F.....                          | 186 |
| 6.6.3.2 Influence de la température.....                                | 187 |
| 6.7 Bibenzyle .....   | 188 |
| 6.8 Acide $\alpha$ -phénylcinnamique .....                              | 189 |
| 6.8.1 Profils de réaction de l'acide $\alpha$ -phénylcinnamique.....    | 190 |
| 6.8.2 Influence de la température .....                                 | 191 |
| 6.9 Récapitulatif/Discussion .....                                      | 192 |
| 6.10 Conclusion .....   | 194 |
| Références .....  | 195 |

## **Chapitre 7..... 199**

### **Conversion hydrothermale de l'acide linoléique pour la production d'alcane..... 199**

|   |     |
|---|-----|
| 7.1 Introduction.....   | 201 |
| 7.2 Résultats et discussions.....                                       | 204 |
| 7.2.1 Etude cinétique.....  | 204 |
| 7.2.1.1 Influence de la température.....                                | 204 |
| 7.2.1.1.1 Sans catalyseur.....  | 204 |
| 7.2.1.1.2 Avec catalyseur Pt/C .....                                    | 207 |
| 7.2.1.2 Influence de la concentration initiale en acide linoléique..... | 210 |
| 7.2.1.3 Influence du catalyseur.....                                    | 212 |
| 7.2.1.3.1 Influence du métal.....                                       | 212 |
| 7.2.1.3.2 Influence du support.....                                     | 214 |
| 7.2.1.4 Influence de la nature et de la quantité de cosolvant.....      | 217 |
| 7.2.2 Modélisation.....   | 219 |
| 7.2.2.1 Détermination du modèle .....                                   | 220 |
| 7.2.2.2 Optimisation des paramètres.....                                | 221 |
| 7.2.2.3 Estimation des paramètres .....                                 | 221 |
| 7.3 Conclusion .....  | 224 |
| Références .....  | 225 |

## **Discussion générale et conclusion.....229**

## **Annexes.....235**





# Vue d'ensemble

La biomasse est une des plus abondantes sources de carbones renouvelables et aura un rôle prépondérant à jouer dans la production d'énergie dans le futur.

Une attention particulière est donnée à la conversion de biomasse en combustibles liquides et pour ce faire, diverses méthodes de conversion sont étudiées. Ces méthodes peuvent être divisées en deux catégories, biochimiques et thermochimiques. Concernant les voies thermochimiques, plusieurs voies sont explorées, les principales étant la pyrolyse, la gazéification et la liquéfaction hydrothermale.

Ce travail de thèse se focalise sur la liquéfaction hydrothermale, procédé qui semble être intéressant pour traiter les sources de biomasse humides car un tel procédé ne nécessite pas d'étape de séchage de la biomasse contrairement à la pyrolyse. L'eau présente au sein de la ressource est même un avantage dans la liquéfaction hydrothermale puisqu'elle joue à la fois un rôle de solvant, de réactif et de catalyseur.

La liquéfaction de biomasse a lieu à des températures et des pressions élevées (250-370°C, 60-250 bar) et la chimie dans un milieu hydrothermal est complexe et très dépendante du substrat mais aussi des conditions réactionnelles.

Beaucoup de voies réactionnelles sont méconnues et sont pourtant clés dans la compréhension d'un mécanisme globale de décomposition de la biomasse dans un tel environnement.

Généralement la liquéfaction hydrothermale permet l'obtention d'une bio-huile brute qui doit par la suite être raffinée pour être utilisée comme combustible liquide. Néanmoins, l'ajout de co-solvant et de catalyseurs adaptés dans le milieu réactionnel peut permettre d'améliorer les rendements de réaction mais également de modifier les sélectivités pour conduire à des produits de réaction plus aisément valorisables voire même utilisables directement comme combustible sans procédé de raffinage à l'issue de la liquéfaction.

Afin de mieux comprendre les transformations de la biomasse prenant place au sein d'un tel milieu réactionnel, les réactivités de différentes modèles représentatives d'une partie de la biomasse seront étudiées sans ajout de gaz réducteurs comme l'hydrogène souvent utilisé dans ce type de procédé pour augmenter la capacité calorifique des bio-

---

huiles obtenues mais en présence d'éthanol comme co-solvant donneur d'hydrogène. L'hydrogène provient essentiellement de ressources fossiles ce qui induit une contradiction dans la valorisation de la biomasse alors que l'éthanol peut être généré à partir de certaines bioressources.

L'effet de catalyseurs hétérogènes sur les vitesses et les sélectivités de réaction sera également étudié. En effet, si certains catalyseurs homogènes sont bien connus pour améliorer les rendements de réaction, le rôle de catalyseurs hétérogènes à quant à lui bien moins été exploré.

Le **chapitre 1** de ce travail est une synthèse bibliographique basée sur quatre axes principaux :

- la composition de la biomasse à traiter.
- les méthodes de conversion de la biomasse en bio-huiles.
- les méthodes de valorisation des bio-huiles.
- le rôle des catalyseurs dans les procédés hydrothermaux.

Le **chapitre 2** présente le projet dans lequel s'inscrit cette étude. Il traitera ensuite des différentes molécules modèles retenues pour réaliser les tests. Le choix des molécules s'étant porté sur :

- l'eugénol comme molécule modèle d'un monomère de lignine.
- des dimères benzéniques ou phénoliques représentatifs des différentes liaisons liant les monomères de lignine entre eux.
- l'acide linoléique, acide gras présentant deux insaturations sur sa chaîne carbonée.

Le **chapitre 3** expose les dispositifs expérimentaux, les techniques et procédures d'analyse et les protocoles opératoires. La synthèse des catalyseurs hétérogènes retenus pour l'étude y sera détaillée.

Le **chapitre 4** se propose de détailler les choix faits pour choisir de bons catalyseurs pour la valorisation de biomasse en milieu hydrothermal. Les caractérisations sur ces catalyseurs avant et après

avoir subi un vieillissement en conditions réactionnelles seront également exposées.

Le **chapitre 5** détaille les résultats obtenus sur la conversion hydrothermale de l'eugénol, après un criblage des différents catalyseurs sur cette molécule, le meilleur catalyseur a servi à conduire une étude cinétique de la transformation de l'eugénol. Ces résultats ont également été modélisés par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood.

Le **chapitre 6** traite de la conversion de différents dimères représentatifs de liaisons intra-lignine en présence ou non de Pt/C. Des liaisons C-O de type  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4 et 4-O-5 très présentes dans la lignine y sont étudiées. La réactivité des liaisons de type C-C comme  $\alpha$ -1 et  $\beta$ -1 sont aussi testées. Les liaisons de type -1 ne sont pas nécessairement présentes au sein de la lignine mais peuvent être formées par repolymérisation de certains monomères instables lors d'un traitement hydrothermal.

Enfin, le **chapitre 7** montre les résultats des tests obtenus sur l'acide linoléique. Une étude cinétique avec le même catalyseur que l'étude portant sur l'eugénol y est détaillée. Les résultats obtenus dans ce chapitre ont eux aussi été modélisés par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood couplé à un modèle pseudo-homogène.







# Chapitre 1

# Bibliographie

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 1 .....</b>   | <b>17</b> |
| <b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>   | <b>17</b> |
| 1.1 Introduction.....   | 19        |
| 1.2 Composition de la biomasse à traiter .....                                | 19        |
| 1.2.1 La cellulose .....  | 20        |
| 1.2.2 L'hémicellulose .....   | 21        |
| 1.2.3 La lignine .....  | 21        |
| 1.2.4 Les lipides .....   | 22        |
| 1.2.5 Les protéines .....   | 23        |
| 1.2.6 Les minéraux et composés organiques extractibles.....                   | 24        |
| 1.3 Conversion de biomasse en bio-huiles .....                                | 24        |
| 1.3.1 Introduction.....   | 24        |
| 1.3.2 Production de bio-huiles.....   | 25        |
| 1.3.2.1 Pyrolyse « Flash » .....  | 26        |
| 1.3.2.2 Liquéfaction hydrothermale.....                                       | 26        |
| 1.3.2.2.1 Traitement hydrothermal.....  | 26        |
| 1.3.2.2.2 Propriétés de l'eau en conditions hydrothermales .....              | 29        |
| 1.3.3 Exemples de liquéfaction de biomasse en conditions hydrothermales ..... | 33        |
| 1.3.3.1 Cellulose, hémicellulose et amidon .....                              | 33        |
| 1.3.3.2 Lignine .....   | 35        |
| 1.3.3.3 Charges réelles.....  | 36        |
| 1.3.4 Caractéristiques des bio-huiles .....                                   | 38        |
| 1.4 Valorisation de la bio-huile.....   | 40        |
| 1.4.1 Introduction.....   | 40        |
| 1.4.2 L'hydrodésoxygénation.....  | 42        |
| 1.4.3 Le craquage catalytique.....  | 44        |
| 1.4.4 Les émulsions avec du carburant diesel.....                             | 44        |
| 1.4.5 Le vaporeformage .....  | 45        |
| 1.4.6 Valorisation de la bio-huile en utilisant un donneur d'hydrogène.....   | 46        |
| 1.5 Rôle des catalyseurs dans les procédés hydrothermaux.....                 | 47        |
| 1.5.1 Introduction.....   | 47        |
| 1.5.2 Catalyse homogène .....   | 48        |
| 1.5.3 Catalyse hétérogène.....  | 51        |
| 1.6 Conclusion .....  | 55        |
| Références .....  | 56        |

---

## 1.1 Introduction

La consommation d'énergie globale ne cesse d'augmenter quand dans le même temps les ressources fossiles s'amenuisent. L'énergie utilisée dans le secteur des transports provient essentiellement de carburants liquides issus de dérivés pétroliers, ce secteur énergétique représente près de 30 % de l'énergie totale consommée au niveau mondial <sup>1</sup>. L'augmentation du prix du baril de pétrole et la dépendance aux énergies fossiles pour produire de l'énergie primaire est donc un problème majeur.

La biomasse est omniprésente dans notre environnement et si une partie de la biomasse est utilisée dans l'industrie agroalimentaire, cette industrie génère également des résidus de biomasse non exploités mais pouvant être valorisés afin de produire des carburants ou des produits de base de l'industrie chimique. L'utilisation de cette biomasse comme source d'énergie primaire permettrait de diminuer la dépendance aux énergies fossiles ainsi que de diminuer la quantité de CO<sub>2</sub> rejetée dans l'atmosphère. De plus, la biomasse peut être considérée comme « propre » de par ses faibles concentrations en soufre, azote et cendres ce qui engendre moins d'émissions de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>x</sub> et de suies par rapport à un carburant conventionnel <sup>2</sup>. Il est donc nécessaire d'explorer des moyens de conversion de la biomasse en biocarburants dont la demande est d'ores et déjà en augmentation.

---

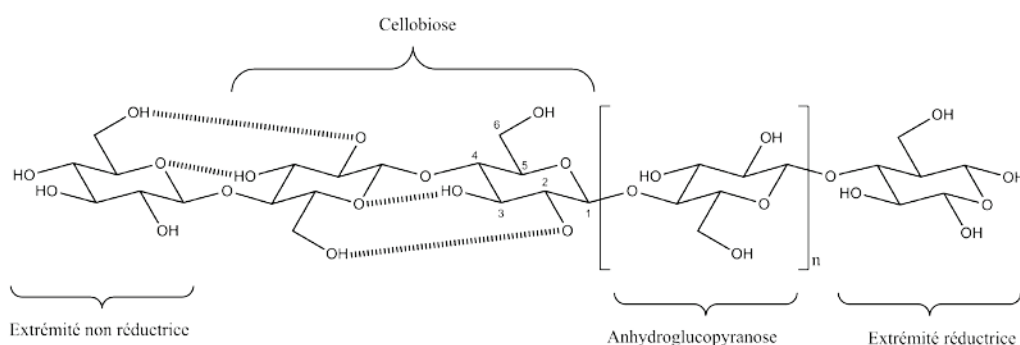
## 1.2 Composition de la biomasse à traiter

Il existe différents types de biocarburants formés à partir de biomasse : des huiles végétales mais aussi des biodiesels ou encore des bio-alcools. Avant d'obtenir ces biocarburants, la biomasse doit subir d'importantes transformations chimiques qui doivent être étudiées pour être mieux comprises. Les principaux constituants de la biomasse sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Il est important de noter que cette biomasse se compose aussi de composés inorganiques.

La cellulose et l'hémicellulose conduit à la formation de glucides tandis que la lignine est un hétéropolymère aromatique qui, après hydrolyse, forme principalement des composés phénoliques.

### 1.2.1 La cellulose

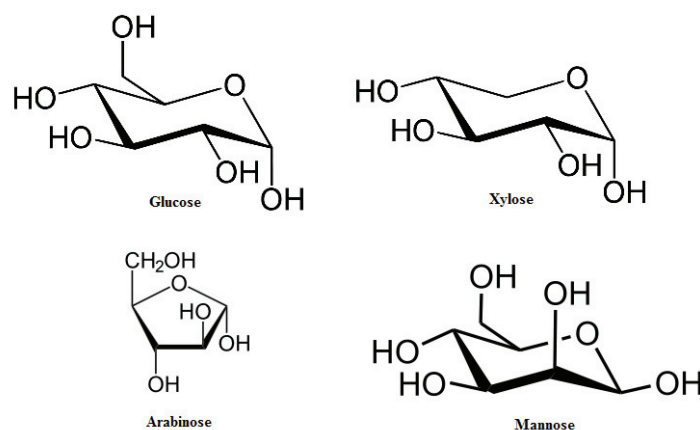
La cellulose est un polymère de glucose composé de chaînes linéaires d'unités de (1.4)-D-glucopyranose avec une masse moléculaire moyenne très élevée. Le fait d'ôter de l'eau au glucose forme du glucose anhydre polymérisé en longues chaînes contenant entre 500 et 10000 unités de glucose liées entre elles par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-glycosidiques <sup>3</sup>. Les chaînes droites permettent à des liaisons H intra et inter moléculaires de se former ce qui maintient en place le réseau <sup>4</sup>. La facilité de formation de ces liaisons hydrogène rend la cellulose insoluble dans l'eau et même résistante à des attaques enzymatiques. Cette structure cristalline la rend également plus résistante aux décompositions thermiques que l'hémicellulose. Sa température de dégradation est en effet comprise aux alentours de 240-350 °C et produit des glucoses anhydres ainsi que du lévoglucosan <sup>5</sup>.



**Figure 1.1** Structure de la cellulose <sup>6</sup>.

### 1.2.2 L'hémicellulose

L'hémicellulose est composée quasi exclusivement d'un ensemble de 5 monosaccharides (glucose xylose, mannose, galactose et arabinose). Le nombre d'unités de répétition de monosaccharides est d'environ 150. La composition de l'hémicellulose varie significativement selon le végétal dont elle est issue <sup>7</sup>. C'est un polysaccharide ramifié qui est généralement étroitement lié à la surface des microfibrilles de cellulose et également à la lignine. La présence en quantité de petits groupements principalement de type alcool sur le monosaccharide et sa structure plus hétérogène rend l'hémicellulose moins cristalline que la cellulose. Elle est donc plus soluble dans l'eau surtout au-delà de 200 °C <sup>8</sup>.

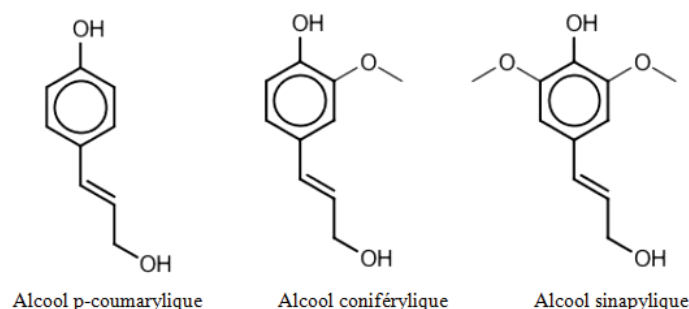


**Figure 1.2** Constituants principaux de l'hémicellulose.

### 1.2.3 La lignine

La lignine est un hétéropolymère amorphe composé de groupements aromatiques liés par des liaisons chimiques. Généralement une chaîne à trois carbones est attachée aux groupements aromatiques phénoliques ainsi que zéro, un ou deux groupements méthoxyles. Cet hétéropolymère aromatique est formé d'unités p-hydroxyphénylpropanoïdiques liées entre elles par des liaisons C-C ou C-O-C. Les trois principaux groupements mono-aromatiques présents dans

la lignine sont l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique <sup>4</sup>.

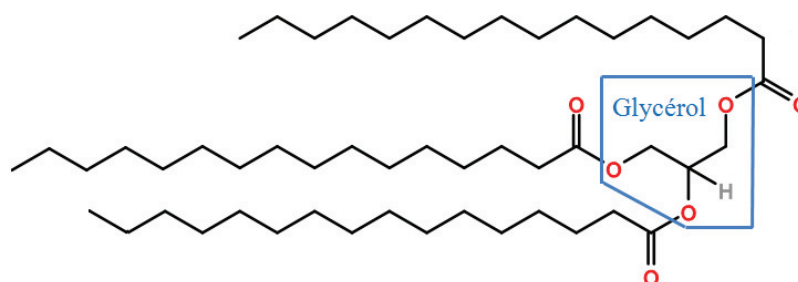


**Figure 1.3** Groupements principaux de la lignine <sup>4</sup>.

La température de décomposition de la lignine est comprise entre 280 et 500 °C. La liquéfaction de la lignine ainsi que sa pyrolyse permettent d'obtenir des composés phénoliques par cassure des liaisons éthers ou carbone-carbone. La lignine se déshydrate plus difficilement que la cellulose et l'hémicellulose et produit généralement plus de charbon <sup>9</sup>.

#### 1.2.4 Les lipides

Les lipides sont des molécules hydrophobes possédant un segment hydrophile ; ils sont présents dans la biomasse sous formes très diversifiées dans les graisses et peuvent par exemple former des mono-, di- et triglycérides. Lors de l'hydrolyse d'un triglycéride, un des produits de formation majoritairement obtenu est le glycérol qui n'est pas converti en phase organique durant un procédé hydrothermal mais fait partie des composés solubles dans la phase aqueuse.



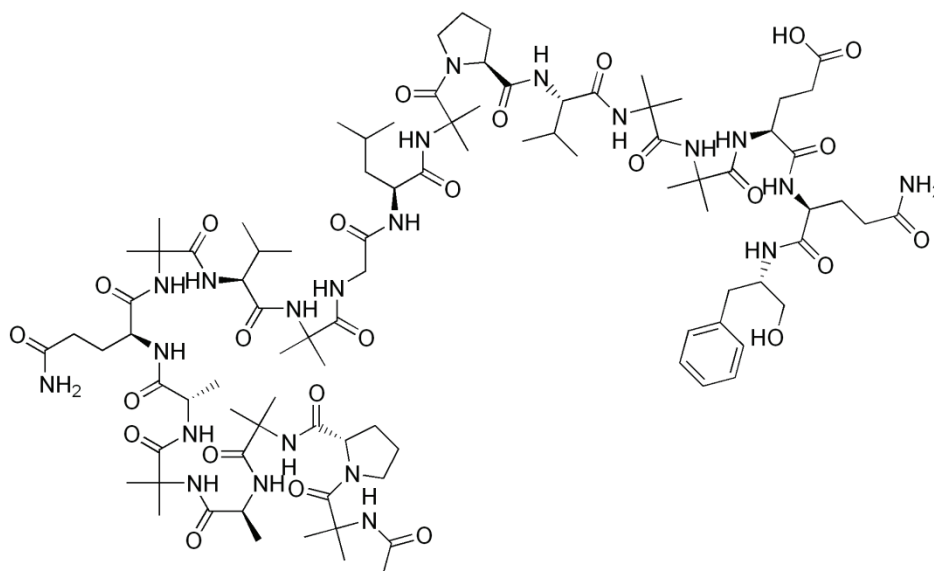
**Figure 1.4** Structure d'un triglycéride, la palmitine.

Les lipides sont insolubles dans l'eau dans les conditions ambiantes mais la modification des propriétés de l'eau en conditions sous-critique (cf. section propriétés de l'eau en conditions hydrothermales) permet d'augmenter significativement leur solubilité <sup>10</sup>.

### 1.2.5 Les protéines

Les protéines représentent une part importante de la biomasse, particulièrement quand elle est d'origine animale. Les protéines sont constituées de chaînes peptidiques, elles-mêmes formées par polymérisation d'acides aminés entre eux. L'azote étant un constituant important de ces molécules, la bio-huile formée à partir de protéine possède des propriétés particulières notamment au niveau de sa combustion.

Il existe 21 acides aminés différents, ce qui en fait une classe assez hétérogène mais ils présentent tous la même liaison peptidique et suivent donc des réactions de décarboxylation et de déamination similaires. Les principaux produits pouvant être obtenus sont donc des amines, des aldéhydes, des acides et des hydrocarbures légers.



**Figure 1.5** Exemple d'un peptide.



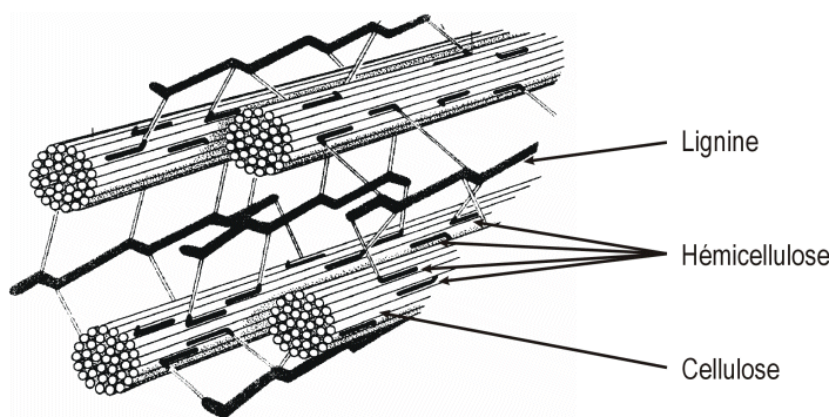
### 1.2.6 Les minéraux et composés organiques extractibles

La biomasse comporte également des composés inorganiques dont les principaux sont : le potassium, le sodium, le phosphore, le magnésium et le calcium ainsi que des composés organiques extractibles principalement composés de graisses, pectines, amidon et de résines.

## 1.3 Conversion de biomasse en bio-huiles

### 1.3.1 Introduction

La structure hautement cristalline de la cellulose la rend insoluble dans l'eau, de plus, l'hémicellulose et la lignine forment une enveloppe protectrice autour de la cellulose qui la protège des attaques enzymatiques.



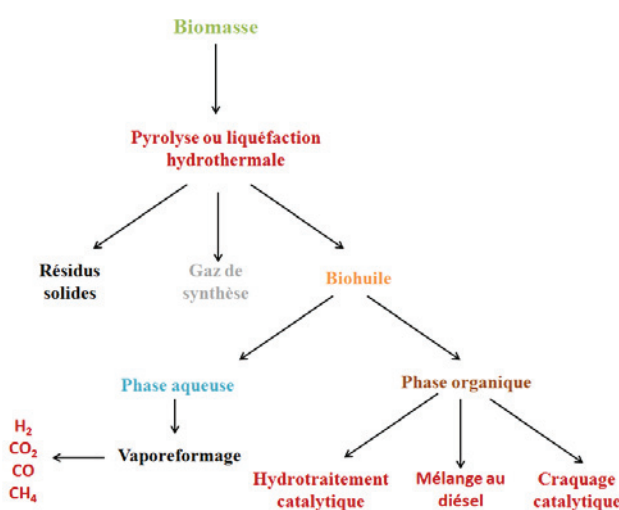
**Figure 1.6** Structure globale de la biomasse lignocellulosique.

Il est donc nécessaire de faire subir à la biomasse lignocellulosique un traitement dans des conditions sévères afin de la transformer.

En général, la valorisation de cette biomasse doit passer par un traitement en deux étapes :

-Transformer la biomasse en produits liquides par un procédé hydrothermal ou pyrolytique.

-Valoriser ensuite ces produits liquides primaires par craquage catalytique ou hydrotraitement catalytique <sup>11</sup>.



**Figure 1.7** Différents chemins de traitement et de valorisation de la biomasse.

### 1.3.2 Production de bio-huiles

Il est possible de transformer de la biomasse solide en composés liquides par plusieurs types de méthodes thermo-chimiques comme la pyrolyse, la liquéfaction ou la gazéification ; des méthodes biochimiques faisant intervenir des enzymes existent également ; les deux principales voies conduisant directement à l'obtention d'une bio-huile étant la pyrolyse et la liquéfaction hydrothermale.

### 1.3.2.1 Pyrolyse « Flash »

Le type de pyrolyse utilisé afin d'obtenir des bio-huiles est de type « Flash », c'est-à-dire que cette pyrolyse a lieu à des températures moyennes ( $\approx 500$  °C) avec un faible temps de contact afin de minimiser la production de charbon ou de gaz de synthèse. En utilisant ce type de pyrolyse, la biomasse est chauffée en l'absence d'air, les produits gazeux obtenus sont condensés et une bio-huile est obtenue. La biomasse doit être préalablement séchée puis broyée pour avoir un transfert de chaleur optimal. Plus les particules sont broyées finement meilleur est le résultat mais le coût du broyage est également fonction de la taille des particules désirées. Il existe des technologies de pyrolyse commercialisés dont les principaux exemples sont : le lit fluidisé, le lit en fluide circulant, la pyrolyse ablative et la pyrolyse sous vide <sup>12</sup>.

Les paramètres essentiels pour obtenir un bon rendement de pyrolyse sont un chauffage important et un bon coefficient de transfert thermique, une température bien contrôlée (entre 450-550 °C) et un refroidissement rapide des vapeurs de pyrolyse. Les produits liquides et gazeux sont séparés et le liquide est rapidement condensé afin d'éviter un craquage à haute température <sup>12</sup>.

### 1.3.2.2 Liquéfaction hydrothermale

#### 1.3.2.2.1 Traitement hydrothermal

La liquéfaction de biomasse a généralement lieu à haute pression et haute température. Le réacteur est chargé avec un mélange de biomasse et de solvant, en présence de gaz réducteurs et parfois de catalyseurs. D'autres procédés comme l'hydrolyse (sans solvant liquide) et la solvolysse dans laquelle le solvant joue un rôle de réactif <sup>12</sup> sont également étudiés.

**Tableau 1.1** Composés représentatifs de la biomasse et composés de réaction intermédiaires dans un procédé hydrothermal de liquéfaction <sup>3</sup>.

| Ressources            | Formules chimiques                               | Informations de structure  |
|-----------------------|--|--|
| Cellulose             | $[C_6H_{10}O_5]_n$                               | avec n entre 500-10000   |
| Hémicellulose         | Monomères : $[C_5H_8O_4]$ $[C_6H_{10}O_5]$       | degré de polymérisation 500-3000                                       |
| Lignine               | Acides coumarylique sinapylique et coniférylique | Masse moléculaire > 10000 Da   |
| Graisses              | $RCOO-CH_2CH(R''COO)CH_2-(R''COO)$               | R, R', R'' acides gras   |
| Protéines             | $[NHCH(R)C(O)]_n$                                | n entre 50-2000  |
| <b>Intermédiaires</b> |  |  |
| Glucose               | $C_6H_{12}O_6$                                   | existe en cycle à 5, cycle à 6 et chaîne ouverte                       |
| Xylose                | $C_5H_{10}O_5$                                   | existe en cycle à 5, cycle à 6 et chaîne ouverte                       |
| Acide aminé           | $H_2NCH(R)COOH$                                  | R varie de H à un groupement hétérocyclique                            |
| Acide gras            | $RCOOH$  | R est un groupement alkyle avec 12-20 carbones et 0-4 doubles liaisons |

Selon les conditions de pression et de température, la conversion de la biomasse en biocarburants en milieu hydrothermal peut être réalisée par une liquéfaction directe en composés chimiquement proches des carburants ou par gazéification en gaz de synthèse pour produire ensuite des carburants par procédé Fischer-Tropsch. Un grand nombre d'études ont été effectuées pour convertir la biomasse en bio-huile brute par liquéfaction en dépolymérisant la biomasse pour obtenir des monomères pouvant être transformés en carburants.

Généralement, un procédé hydrothermal est défini comme étant un ensemble de transformations physiques et chimiques à haute température (250-600 °C), sous haute pression (5-40 MPa) de liquide autrement appelé eau sous-critique ou supercritique. Ce moyen de transformation de la biomasse présente des avantages énergétiques car quand l'eau est chauffée sous haute pression, le changement de phase en vapeur est évité contrairement à un procédé de pyrolyse. De plus, l'eau comme milieu réactionnel n'est pas dangereux, non toxique, peu cher et facilement disponible.

Si l'on chauffe l'eau au-delà de son point critique ( $T=374$  °C,  $P=220.6$  bar), les conditions obtenues sont dites supercritiques et généralement, un tel milieu favorise les réactions de gazéification de la biomasse<sup>13</sup> formant alors principalement de l'hydrogène, du  $CO_2$  et du méthane.

La liquéfaction, quant à elle, a lieu à des températures entre 250 et 370 °C pour des pressions allant de 80 à 250 bars, dans un tel milieu l'eau est donc en conditions sous-critiques. Un tel procédé se déroule habituellement pendant 10 à 60 minutes dans l'eau ou des solvants comme l'éthanol ou l'acétone <sup>14</sup> en présence ou non de catalyseurs et parfois en présence de gaz réducteurs (hydrogène, monoxyde de carbone...). En faisant varier la température et la pression, les propriétés de l'eau sous-critique peuvent théoriquement être ajustées pour contrôler les vitesses de réaction <sup>15</sup>. De plus dans un procédé de liquéfaction hydrothermale, l'eau joue à la fois le rôle de solvant, de réactif mais aussi de catalyseur, un tel procédé est donc parfaitement adapté pour des biomasses particulièrement humides.

La liquéfaction hydrothermale conduit habituellement à la production d'une bio-huile brute (phase organique), une phase aqueuse contenant des composés organiques solubles, du gaz et des résidus solides. Les applications industrielles de cette technologie doivent faire face à beaucoup de problèmes comme la corrosion qui nécessite l'utilisation de matériels très coûteux et des conditions de réaction sévères.

Même si le rendement de production en bio-huile provenant de biomasse lignocellulosique n'est pas très élevé (environ 30 %) par rapport à la pyrolyse, la bio-huile brute produite est généralement plus stable. La forte demande énergétique d'un tel procédé peut être améliorée par exemple en utilisant un système de recirculation de l'énergie qui brûle les gaz combustibles également formés. La liquéfaction hydrothermale permet de produire des bio-huiles pouvant être mélangées aux carburants fossiles voire même, à terme, se substituer à une partie des carburants actuels. Elle permet également la production de molécules à valeur ajoutée.

Néanmoins, beaucoup de questions se posent encore pour les procédés hydrothermaux, beaucoup de voies et de cinétiques sont encore méconnues. Des catalyseurs inappropriés sont parfois utilisés et ne résistent pas nécessairement aux conditions de réaction.

La recherche et le développement de cette technologie doit intégrer une approche bio-raffinerie pour améliorer la viabilité économique du procédé.

#### 1.3.2.2.2 Propriétés de l'eau en conditions hydrothermales

Les propriétés physico-chimiques de l'eau changent avec la pression et la température. Par exemple, quand la température de l'eau augmente elle devient moins dense à cause de son expansion thermique. Au dessus de son point critique ( $T=374^{\circ}\text{C}$ ), sa densité décroît très rapidement jusqu'à  $410^{\circ}\text{C}$  et au delà, cette diminution de densité ralentit. L'eau peut agir comme un catalyseur aux propriétés acido-basiques au dessous du point critique et à haute pression car le produit ionique de l'eau est plus de trois fois plus élevé que dans des conditions ambiantes. En effet, l'eau étant amphotère, elle peut se dissocier par autoprotolyse pour former deux espèces ioniques, l'hydroxyde  $\text{OH}^-$  et l'oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ , caractérisées par le produit ionique  $K_e$  qui a pour équation :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-]$$

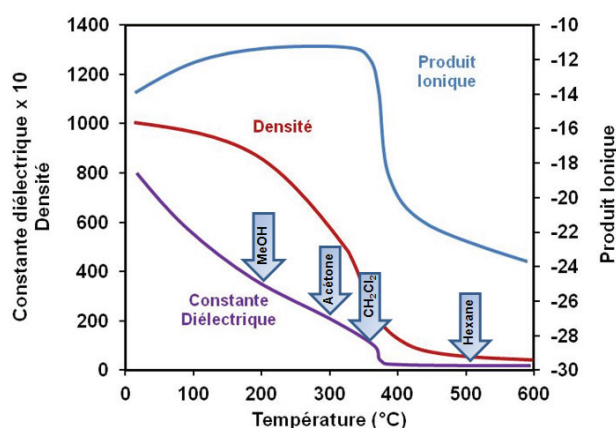
Le produit ionique en conditions hydrothermales varie entre  $10^{-11}$  à  $10^{-20}$ , il est de  $10^{-14}$  dans les conditions ambiantes, de ce fait, selon les conditions, le milieu hydrothermal peut soit améliorer la propriété de l'eau à donner ou accepter des protons, soit lui faire perdre cette propriété.

Par exemple, entre  $25$  et  $300^{\circ}\text{C}$ , le produit ionique de l'eau augmente de  $10^{-14}$  à  $10^{-11}$  puis chute brusquement au-delà du point critique comme le montre la **Figure 1.8**. L'augmentation est due au fait que la dissociation de l'eau est endothermique mais à des températures plus élevées c'est-à-dire au-delà du point critique la constante diélectrique et la densité de l'eau chutent brusquement. Cela signifie que le pouvoir stabilisant des espèces ioniques décroît, conduisant à une diminution du produit ionique<sup>16</sup>. A haute température, les concentrations en  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  sont élevées, le produit ionique de l'eau étant relativement haut en milieu sous-critique<sup>17,18</sup>. Le haut niveau d' $\text{H}^+$  et d' $\text{OH}^-$  dans ces

conditions permet à des réactions catalysées par voies acide ou basique (hydrolyse de la biomasse) d'être accélérées <sup>19,20</sup>.

Dans la région sous-critique, la constante diélectrique relativement faible améliore les réactions ioniques qui permettent la liquéfaction de biomasse <sup>16</sup>. Dans son domaine supercritique, l'eau se comporte comme un solvant apolaire qui a la capacité de solubiliser des composés comme des alcanes ou des aromatiques. De plus, l'oxygène est complètement soluble dans l'eau supercritique alors que les composés inorganiques y sont presque insolubles <sup>21</sup>.

A des températures intermédiaires, la formation de liaisons C-C ainsi que les réactions de catalyse organométalliques sont améliorées dans l'eau sous-critique alors que la structure moléculaire de l'eau reste inchangée, elle est toujours polaire et peut interagir avec des ions <sup>16</sup>. Cela signifie que selon la température et la pression, l'eau peut à la fois supporter des réactions non radicalaires, polaires et ioniques.



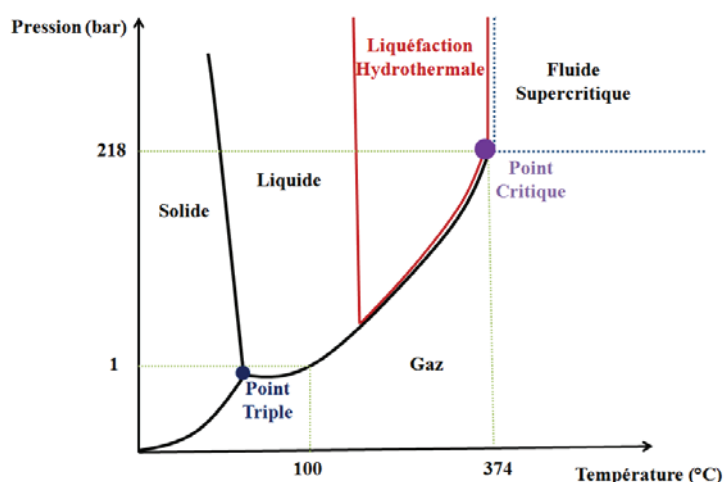
**Figure 1.8** Propriétés physico-chimiques de l'eau en conditions hydrothermales <sup>22</sup>.

La constante diélectrique de l'eau décroît avec la densité. Les vitesses de réaction de liquéfaction ou gazéification de biomasse dépendent des propriétés de l'eau en tant que solvant. La constante diélectrique chute de 80 à 20 depuis la température ambiante jusqu'à 300 °C et atteint une valeur inférieure à 5 au-delà du point critique. Cette diminution est due à la perturbation du réseau de liaisons hydrogènes dont le nombre diminue avec la température.

En effet, une haute température et une faible densité permettent une rupture du vaste réseau de liaisons hydrogènes dans l'eau pour former des clusters, dans ces conditions, le nombre moyen de molécules d'eau attaché aux clusters par des liaisons hydrogènes ainsi que le temps de vie des liaisons hydrogènes décroissent mais la mobilité des molécules d'eau isolées augmente. Les mouvements de translation et de rotation ne sont pas entravés ce qui permet une meilleure diffusion et améliore le transfert d'énergie entre les molécules réactives et le solvant<sup>23</sup>. La rupture du réseau permet également d'avoir une concentration localement élevée en  $H^+$  et  $OH^-$  qui se déplacent très rapidement au sein des clusters, cela contribue également à augmenter la réactivité.

La solubilité des petites molécules organiques est améliorée à cause de la faible constante diélectrique de l'eau qui donne un milieu homogène à une seule phase<sup>24</sup>.

L'eau sous et supercritique ont une vitesse de diffusion élevée, permettent une bonne miscibilité des molécules organiques et présentent une faible viscosité qui influencent les vitesses de réaction. Une forte vitesse de diffusion évite la limitation par transfert de masse et une bonne solubilité évite la formation de coke, pour cela, l'eau supercritique est un théoriquement un excellent milieu pour conduire des réactions de catalyse hétérogène<sup>16</sup>, à condition d'avoir des catalyseurs stables dans ces conditions.



**Figure 1.9** Diagramme de phase de l'eau.



Les conditions hydrothermales conduisent à des propriétés physico-chimiques du milieu très diverses. Globalement, un composé organique peut réagir selon deux mécanismes chimiques, de manière homolytique d'une part ou hétérolytique d'autre part. Les réactions hétérolytiques impliquent des intermédiaires réactionnels ioniques et radicalaires alors que les réactions homolytiques impliquent des radicaux libres. Ce sont les propriétés du milieu réactionnel qui vont conditionner le type de réaction prépondérant pour des conditions définies.

Ainsi en conditions sous-critique de l'eau, la densité du fluide est proche de celle d'un liquide et la diminution de la constante diélectrique conduit à un meilleur pouvoir solubilisant des espèces organiques, ce qui va avoir pour effet de stabiliser les intermédiaires réactionnels polaires et ioniques en les solubilisant.

Le produit ionique élevé de l'eau montre que la quantité d'ions hydroxydes et oxonium est élevée permettant des effets catalytiques acido-basiques. Pour ces raisons, en conditions sous-critiques de l'eau, les réactions hétérolytiques sont favorisées, à l'inverse des conditions supercritiques dans lesquelles les propriétés physico-chimiques de l'eau semblent plutôt favoriser les réactions radicalaires.

*Pour conclure sur les propriétés physico-chimiques de l'eau en conditions hydrothermales, les avantages d'utiliser ce mode de traitement sont :*

*-Une augmentation du pouvoir de solubilisation des composés organiques permettant de réaliser les réactions dans un milieu quasi homogène.*

*-Une augmentation du produit ionique de l'eau permettant de catalyser les réactions dans lesquelles des échanges de protons interviennent.*

*-Une diminution des phénomènes de transfert grâce à une faible viscosité favorisant un important coefficient de diffusion dans ce type de milieu réactionnel.*

---

### 1.3.3 Exemples de liquéfaction de biomasse en conditions hydrothermales

#### 1.3.3.1 Cellulose, hémicellulose et amidon

Les principales réactions mises en jeu dans des procédés de liquéfaction de biomasse impliquent une dépolymérisation de la biomasse pour former des monomères. Cela peut se faire par clivage, déshydratation, décarboxylation voire même déamination<sup>4</sup>. Les fragments obtenus les plus réactifs vont ensuite se recombinaison pour former la bio-huile et du charbon. La cellulose, l'hémicellulose et l'amidon sont présents en quantité dans la biomasse, ils subissent une hydrolyse pendant le procédé et forment du glucose ainsi que d'autres saccharides qui peuvent ensuite être à leur tour décomposés. La cellulose, de par sa cristallinité, est insoluble dans l'eau, donc elle s'hydrolyse plus lentement que l'hémicellulose ou l'amidon. Cependant, des conditions hydrothermales permettent à la cellulose de se solubiliser et de s'hydrolyser. Un mécanisme de conversion pour la cellulose en conditions hydrothermales a d'ailleurs été proposé<sup>25</sup>. Dans de l'eau sous-critique, l'hydrolyse a seulement lieu à la surface de la cellulose qui ne se solubilise que très peu dans le milieu donnant des conversions assez faibles, alors que dans de l'eau supercritique, la cellulose se dissout et est libérée de la surface du polymère rendant l'hydrolyse beaucoup plus rapide.

Une étude cinétique comparative de l'hydrolyse de la cellulose, de l'amidon et d'une protéine montre que les vitesses de réaction sont très différentes<sup>26</sup>. A 280 °C, 100 % de la cellulose est convertie en 2 minutes. Généralement l'hydrolyse de la cellulose est beaucoup plus lente que celle de l'amidon et la décomposition du glucose augmente avec la température.

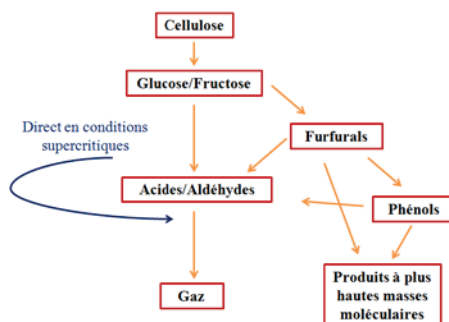
Une autre étude cinétique s'est intéressée à la dissolution et à l'hydrolyse de la cellulose dans de l'eau sous-critique et supercritique (320-400 °C 25 MPa). Des produits d'hydrolyse sont obtenus à 400 °C mais à 320-350 °C, la décomposition des produits du glucose, comme les

sucres C3-C6 font que les aldéhydes et les furanes sont les produits majoritaires. En dessous de 350 °C, l'hydrolyse de la cellulose semble se faire plus lentement que la décomposition du glucose. Au dessus de 180 °C, l'hémicellulose se solubilise rapidement et s'hydrolyse dans l'eau, cette hydrolyse peut être catalysée par voie acide ou basique <sup>27</sup>. Les saccharides obtenus sont dégradés de la même façon que ceux produits par hydrolyse de la cellulose.

La décomposition du D-xylose dans l'eau sous et supercritique à 360-420 °C et 25-40 MPa a été étudiée. La réaction principale est la condensation rétro-aldol formant du glycolaldéhyde, du glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone comme produits majoritaires. Les réactions cinétiques de dégradation de l'hémicellulose en sucres, en furfural et autres composés de dégradation ont fait l'objet d'une revue <sup>28</sup> qui montre que l'extraction des sucres ou des oligomères de l'hémicellulose atteint des rendements allant de 65 à 82 %.

L'amidon est aussi décomposé en conditions hydrothermales <sup>29</sup>. De l'amidon provenant de patates douces est complètement solubilisé à 180 °C après 10 minutes mais de faibles rendements en glucose sont observés. Le rendement en glucose atteint son maximum de 60 % à 200 °C en 30 minutes ou à 220°C en 10 minutes. A 240 °C le glucose semble se dégrader en 5-hydroxyméthylfurfural. La conclusion est qu'à de basses températures, la déshydratation est favorisée alors qu'à des températures plus élevées une repolymérisation des chaînes courtes est observée. D'autres travaux effectués par Miyazawa et al. sur l'hydrolyse de l'amidon montre les mêmes résultats <sup>30</sup>. Tous les composés issus de l'amidon sont hydrolysés en monosaccharides, principalement du glucose qui à son tour peut se dégrader.

Dans une autre étude Watanabe et al. <sup>31</sup> ont converti du glucose en huile dans de l'eau sous-critique à 300 °C et se sont intéressés à l'effet de catalyseurs alcalins. Un catalyseur à base de cobalt et de l'acide formique ont également été utilisés. Il en résulte que l'acide formique diminue la polymérisation de l'huile produite et que l'effet du catalyseur au cobalt est similaire aux catalyseurs alcalins mais ce catalyseur semble moins stable dans les conditions de réaction.



**Figure 1.10** Schéma réactionnel de liquéfaction ou de gazéification de la cellulose <sup>32</sup>.

### 1.3.3.2 Lignine

Les études portant sur la conversion de lignine en conditions hydrothermales sont moins nombreuses que celles portant sur la cellulose ou l'hémicellulose. Les diverses voies chimiques conduisant à la transformation de la lignine en bio-huile, si elles peuvent être décrites globalement par des bilans massiques et des rendements en carbone présents dans les différentes phases, restent méconnues. Plusieurs études portant sur le sujet ont néanmoins été effectuées.

Par exemple, de la lignine provenant de bois dur a été utilisée pour produire des aldéhydes en présence de 13.5 %<sub>pds</sub> de NaOH, d'oxygène et de Cu<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> comme catalyseur à 170 °C. Le rendement a atteint 14.6 %<sub>pds</sub> de la lignine soit 2.5 %<sub>pds</sub> du bois sec <sup>33</sup>. D'autres études ont aussi permis de liquéfier la lignine pour en extraire des produits potentiellement valorisables <sup>34-36</sup>.

En outre, la conversion de lignine en conditions sous-critique (300-370 °C 25 MPa) a été comparée à la conversion en conditions supercritiques (390-450 °C) <sup>37</sup>. En conditions sous-critiques la conversion de la lignine s'effectue rapidement mais un degré de dépolymérisation plus important est observé à des températures supercritiques. La production de charbon est également plus importante en conditions supercritiques. La constante de vitesse globale de la décomposition de la lignine dans les deux conditions semble obéir à la loi d'Arrhénius.

### 1.3.3.3 Charges réelles

Différentes études ont donc été effectuées sur la cellulose, l'hémicellulose, l'amidon ainsi que la lignine mais la liquéfaction sur des charges réelles de biomasse lignocellulosique a elle aussi été étudiée.

Ainsi, Appell et al. <sup>38</sup> ont converti différentes biomasses en produits huileux dans un procédé continu avec des températures allant de 330 à 370 °C en présence de 5 %<sub>pds</sub> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CO ou H<sub>2</sub> et d'eau (2.8 kg/kg de bois), avec des temps de résidence compris entre 10 et 30 minutes. Cette technologie a par la suite été améliorée par Elliott et al. <sup>39</sup> qui obtiennent des rendements allant de 48 à 58 %<sub>pds</sub> avec une capacité calorifique de 37 MJ/kg.

En 1997, Goudriaan et al. ont publié une revue qui résume les travaux de Shell concernant le procédé « HTU », un procédé de liquéfaction développé dans les années 1980 mais abandonné du fait du faible coût des carburants fossiles à l'époque <sup>40</sup>. Dans ce procédé la biomasse est chauffée entre 330 et 350 °C à des pressions allant de 100 à 180 bar et des temps compris entre 5 et 20 minutes pour obtenir une biohuile insoluble dans l'eau avec une capacité calorifique d'environ 30-35 MJ/kg et une teneur en oxygène aux alentours de 10 %<sub>pds</sub>.

Du lisier de porc a été converti en huile à 285-335 °C et 69-103 bar dans un réacteur batch pendant 2 heures, une huile avec une capacité calorifique de 35 MJ/kg est obtenue. Le rendement en huile passe de 8 à 63 %<sub>pds</sub> en utilisant du CO comme gaz réducteur <sup>41</sup>. Dans une autre étude le même groupe obtient une huile similaire en utilisant des gaz inertes comme CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> mais aucune explication du phénomène n'est donnée ni le rôle du gaz réducteur dans le procédé de liquéfaction.

Bobleter et al. ont utilisé de l'eau en conditions sous-critique pour prétraiter de la biomasse en utilisant le produit ionique de l'eau le plus haut possible aux alentours de 250 °C avant de faire une hydrolyse enzymatique.

Mok et Antal <sup>8</sup> ont solubilisé entre 40 et 60 %<sub>pds</sub> de diverses biomasses dans de l'eau sous-critiques à 200-230 °C et ont remarqué que dans ces conditions, 100 % de l'hémicellulose se solubilise.

Sasaki et al. <sup>42</sup> ont également étudié la décomposition de la biomasse en eau sous-critique dans un réacteur semi-continu à 180 °C pendant 20 minutes afin de solubiliser des sucres et une partie de la lignine et de l'hémicellulose, puis la température est augmentée à 285 °C et maintenue pendant 7 minutes pour décomposer la cellulose. Le bambou utilisé est décomposé à 95 %<sub>pds</sub>.

Karagoz et al. obtiennent un rendement de 8.5 %<sub>pds</sub> d'huile à partir de biomasse mais pouvant atteindre 9.3 %<sub>pds</sub> en ajoutant du Ca(OH)<sub>2</sub> comme catalyseur à 280 °C pendant 15 minutes <sup>43</sup>. Cette étude montre également que l'ajout de 0.94 M de KCO<sub>3</sub> diminue la formation de résidus solides de 42 à 4 %<sub>pds</sub> donnant une huile composée de beaucoup de composés phénoliques <sup>44</sup>.

Minowa et al. <sup>45</sup> ont liquéfié différentes ressources comme la bagasse, la coquille de noix de coco, un modèle d'ordures et de la cellulose en huile. Le rendement est compris entre 20 et 60 %<sub>pds</sub> et la capacité calorifique est d'environ 35 MJ/kg dans de l'eau sous-critique à 300-340 °C et à 240 bar en présence de carbonate de sodium comme catalyseur.

Les facteurs les plus importants influençant le rendement de liquéfaction sont donc la teneur en biomasse, le solvant utilisé, la température et la pression, le rapport biomasse/solvant, le temps de résidence et éventuellement le type et la quantité de catalyseur.

Afin de tenter d'améliorer le rendement, ces facteurs doivent donc être optimisés. De plus, les différentes voies chimiques de liquéfaction des composés principaux de la biomasse doivent être prises en compte. Afin de s'adapter à ces nombreux facteurs et d'utiliser les propriétés ajustables de l'eau en conditions sous-critique, des procédés de liquéfaction en plusieurs étapes existent.

En effet, les matières organiques composant la biomasse subissent une dégradation à des températures différentes : l'hémicellulose entre 180 et 290 °C, la cellulose entre 240 et 350 °C et la lignine entre 280 et 500°C. Utiliser une température d'environ 200 °C solubiliserait et dégraderait donc l'hémicellulose pour former des sucres <sup>46</sup>, ces sucres se transformeraient ensuite en furfurals et autres composés

47. A basse température l'hémicellulose pourrait se solubiliser pour former une phase organique qui peut s'extraire avant de liquéfier la cellulose et la lignine à plus haute température et pression ( conditions supercritiques) en utilisant un catalyseur alcalin qui favorise l'extraction de la lignine <sup>48</sup>.

*En conclusion, les différentes études présentées dans ce paragraphe montrent qu'il est possible de transformer de la biomasse en bio-huile par liquéfaction hydrothermale. Les différentes voies chimiques conduisant à la transformation de cette biomasse en bio-huiles sont néanmoins méconnues, aucune étude fondamentale portant sur la liquéfaction d'une ressource de biomasse brute pour la production de bio-huile n'a d'ailleurs été effectuée, la complexité chimique et structurelle de ces charges étant trop importante. Il est donc intéressant de baser notre étude sur des molécules modèles de biomasse présentant des fonctions chimiques « clés » des transformations chimiques conduisant de la biomasse aux bio-huiles.*

---

#### 1.3.4 Caractéristiques des bio-huiles

Les différentes méthodes de production de bio-huiles comme la pyrolyse ou la liquéfaction hydrothermale sont des procédés prometteurs pour générer des carburants de seconde génération. La dépolymérisation et la fragmentation de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose donne des bio-huiles composées de molécules de différentes tailles et chimiquement très diverses, ces bio-huiles sont donc très différentes selon d'une part la ressource utilisée pour la production et d'autre part le procédé utilisé pour les produire.

L'utilisation directe de cette bio-huile n'est donc pas possible et des transformations chimiques sont nécessaires afin d'augmenter sa volatilité, sa stabilité thermique, sa capacité calorifique et de diminuer sa viscosité en enlevant des oxygènes et diminuant sa masse moléculaire <sup>49</sup>.

De plus, l'humidité provenant de la ressource utilisée donne des bio-huiles avec une concentration en eau plus importante qu'un carburant conventionnel, ceci est d'autant plus vrai pour les procédés de pyrolyse rapides dans lesquelles l'eau est produite par des réactions de déshydratation <sup>50</sup>.

Si la capacité calorifique d'une bio-huile est moins élevée que celle d'un carburant pétrolier, il en va de même pour sa viscosité, ce qui peut être un avantage pour la combustion de la bio-huile au sein du moteur <sup>2</sup>.

De nombreux composés sont présents dans les bio-huiles qui contiennent la plupart du temps des acides (acétique, propanoïque), des alcools (méthanol, éthylène glycol, éthanol), des cétones, des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde), différents composés oxygénés, des sucres, des furanes (furfurals, HMF), des phénols (guaiacol, crésol, catéchol, syringols <sup>12</sup>...)

Les bio-huiles contiennent donc très majoritairement des composés oxygénés, de différentes tailles, mais la ressource utilisée et les conditions de réaction influencent fortement cette composition <sup>11</sup>.

Les huiles brutes issues du pétrole contiennent environ 1 à 2 %<sub>pts</sub> d'oxygène tandis que les huiles produites à partir de biomasse peuvent en contenir plus de 50 %<sub>pts</sub> <sup>51</sup>. Cela conduit à une faible stabilité chimique et les rend immiscibles avec les hydrocarbures, cela diminue également leur capacité calorifique <sup>52</sup>.

De plus, la présence de cendres et de charbon peut causer de l'abrasion et de la corrosion dans les équipements et les métaux alcalins comme le calcium, le sodium et le potassium mais aussi le charbon doivent être éliminés de la bio-huile lors d'une phase de post-traitement, par exemple par filtration du liquide à froid ou filtration des vapeurs à chaud <sup>53</sup>.

La viscosité des bio-huiles varie avec le type de biomasse utilisé et le procédé de conversion, par exemple pour les bio-huiles produites par pyrolyse, il est nécessaire de diminuer cette viscosité en ajoutant du méthanol par exemple tandis que pour les bio-huiles produites par traitement hydrothermal, le phénomène inverse peut-être



observé. Les bio-huiles ont un pH acide dû à la présence d'acides carboxyliques comme l'acide formique ou acétique, ce qui provoque de la corrosion surtout à des températures élevées. Il faut donc utiliser des matériaux comme de l'acier inoxydable pendant les procédés de valorisation <sup>50</sup>.

*Les bio-huiles sont donc un mélange complexe contenant de nombreux composés chimiques qui vont de petites molécules jusqu'à des composés polymériques de masse molaire élevée.*

---

## **1.4 Valorisation de la bio-huile**

---

### 1.4.1 Introduction

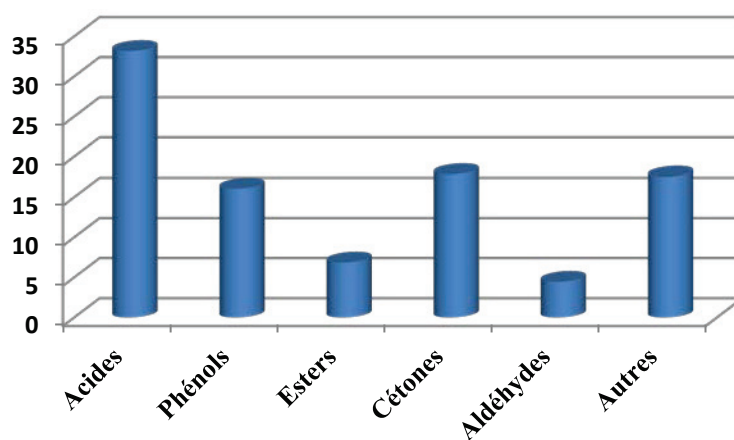
Des transformations chimiques sont nécessaires afin de rendre les bio-huiles brutes produites par pyrolyse ou liquéfaction hydrothermale utilisables comme carburant. Il est en effet important d'augmenter leur stabilité thermique, leur capacité calorifique ainsi que leur volatilité. Il est également indispensable de diminuer leur viscosité en diminuant leur masse moléculaire moyenne et en réduisant leur teneur en oxygène <sup>49</sup>. Pour parvenir à retirer ces oxygènes, différentes réactions et procédés chimiques doivent être utilisés.

Par exemple, la déshydratation des alcools primaires s'effectue via une élimination E, une substitution SN2 et une addition AD3 (impliquant un produit alcène) comme il a été montré pour l'éthanol <sup>54,55</sup> et le n-propanol <sup>54,56</sup>. Pour les alcools tertiaires, la déshydratation s'effectue principalement par une E suivie d'une AD2. Pour les alcools secondaires, le mécanisme est moins clair. Mais dans les trois cas, des groupements éthers (qui peuvent être formés à partir d'alcools par des réactions de substitution) jouent un rôle important dans les réactions de déshydratation. Généralement, ces réactions de déshydratation sont catalysées par l'ajout d'une petite quantité d'acide d'Arrhénius comme H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Les réactions de décarboxylation sont un second moyen de désoxygéner les composés de la biomasse. Mais peu d'études fondamentales ont été effectuées à ce sujet. Ces réactions sont intéressantes, non seulement parce qu'elles permettent de baisser le taux d'oxygène mais aussi parce qu'elles augmentent le ratio H/C. Les réactions de décarboxylation peuvent être améliorées par l'ajout d'un catalyseur comme KOH <sup>57</sup>.

Globalement, il existe trois différentes voies de valorisation des biohuiles : l'hydrodésoxygénation avec des catalyseurs d'hydrotraitement (CoMo ou NiMo sulfuré), le craquage catalytique avec des zéolites par exemple et il est également possible de former des émulsions avec du carburant diesel.

Les composés organiques de la phase aqueuse de la biohuile peuvent également être convertis en gaz de synthèse par vaporeformage.



**Figure 1.11** Principaux composés oxygénés présents dans une biohuile <sup>58</sup>.

---

*Il semble possible d'améliorer la qualité de la bio-huile obtenue durant le procédé de liquéfaction en optimisant les conditions réactionnelles et en utilisant des co-solvants et des catalyseurs adaptés. Ces conditions réunies permettraient d'effectuer des réactions permettant d'augmenter la quantité d'hydrogène et de diminuer conjointement celle d'oxygène afin d'obtenir une bio-huile avec une capacité calorifique élevée et potentiellement utilisable directement après le procédé de liquéfaction ou devant subir un traitement de valorisation moins poussé.*

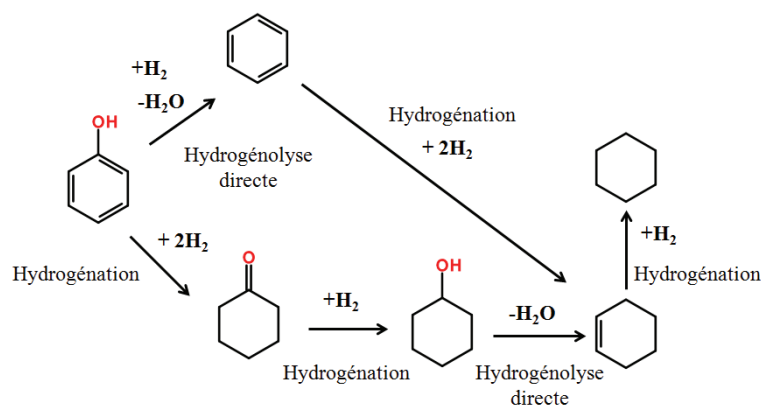
---

#### 1.4.2 L'hydrodésoxygénation

La principale voie de valorisation des bio-huiles est l'hydrodésoxygénation qui permet l'élimination des oxygènes en formant notamment de l'eau ainsi que la réduction de la masse moléculaire et la formation de liaisons carbone-carbone saturées. Généralement, l'hydrodésoxygénation s'effectue entre 300 et 600 °C sous une forte pression en H<sub>2</sub> (10-20 MPa) en présence de catalyseurs hétérogènes <sup>12</sup> généralement de type CoMo et NiMo sulfurés supportés sur alumine connus pour avoir une surface flexible qui leur confère une capacité à faciliter plusieurs réactions au travers de différents mécanismes <sup>59</sup>.

Durant un tel procédé, une phase organique et une phase aqueuse sont produites et doivent être séparées. Afin de minimiser la consommation en H<sub>2</sub>, la procédé d'HDO ne doit pas hydrogéner les noyaux aromatiques <sup>49</sup>, pour ce faire, un catalyseur est utilisé pour permettre des conversions élevées tout en évitant l'hydrogénation des aromatiques et en optimisant les propriétés calorifiques du mélange . Avant l'élimination définitive des oxygènes, des liaisons doivent être cassées et des forces de liaisons entrent en jeu dans l'hydrodésoxygénation. Ainsi, l'énergie de dissociation d'un oxygène attaché à un carbone aromatique est de 422 kJ/mol alors que pour un oxygène attaché sur un carbone aliphatique cette énergie est de 339 kJ/mol <sup>60</sup>. L'élimination des oxygènes sur les phénols ainsi que sur les éthers aromatiques est donc plus difficile que sur des alcools ou des

éthers aliphatiques. L'hydrogénation préalable du noyau aromatique en cyclo-alcane permet donc de cliver plus facilement la liaison  $C_{\text{aliphatique}}-O$  ; c'est pourquoi la pression d'hydrogène est un paramètre à prendre en compte lors d'un procédé d'HDO.



**Figure 1.12** Schéma réactionnel pour l'HDO du phénol avec un catalyseur sulfuré <sup>61</sup>.

Des composés contenant deux groupements oxygénés ou plus sont assez communs dans les bio-huiles comme par exemple les guaiacols, l'eugénol, la vanilline et les bisphénols. Deux étapes peuvent être nécessaires pour convertir totalement ces composés en hydrocarbures. Les groupements phénoliques et leurs dérivés sont chimiquement très stables et donc très résistants à la suppression des oxygènes. Le groupement méthoxyle présent sur le guaiacol et les guaiacols substitués est lui plus réactif ce qui cause en partie l'instabilité des bio-huiles. Généralement un procédé multi-étapes est nécessaire pour convertir la bio-huile en carburant, avec un premier palier de stabilisation au dessous de 573 K pour éliminer les oxygènes les plus réactifs (méthoxyphénol, biphénols et éthers) et former des phénols <sup>60</sup>. Une deuxième étape à plus haute température permet d'enlever les oxygènes des composés phénoliques ainsi que d'autres composés oxygénés comme les cétones, les acides carboxyliques, les esters.

Les phénols et les furanes sont sans doute les composés les plus présents en raison de leur résistance à l'hydrodésoxygénation. Habituellement, les bio-huiles provenant de la pyrolyse de biomasse

---

lignocellulosique contiennent des composés phénoliques à hauteur de 25 % des composés liquides <sup>60</sup>.

Beaucoup d'études ont été menées sur les réactions d'HDO de molécules modèles de composés oxygénés, comme des furanes ou des phénols. D'autres études impliquent des charges réelles de biomasse et généralement l'hydrodésoxygénation a lieu en même temps que d'autres réactions comme l'HDS, l'HDN, l'HDM, l'HDS et l'hydrogénation ce qui influence les réactions d'HDO ainsi que les conditions de réaction, le mécanisme général dépendant de la charge et du catalyseur utilisé <sup>60</sup>.

---

#### 1.4.3 Le craquage catalytique

Les zéolites et matériaux cristallins microporeux sont généralement utilisés comme catalyseurs pour le raffinage d'huiles de par les propriétés acides de leurs sites actifs. Les zéolites peuvent également être utilisées pour valoriser des bio-huiles en réduisant leur teneur en oxygène et améliorant leur stabilité thermique. Habituellement, les conditions de réaction du craquage catalytique sont comprises entre 350 et 500 °C, à pression atmosphérique <sup>12</sup>.

Le craquage utilisant des zéolites n'est pas aussi développé que l'HDO et généralement il est observé une formation importante de charbon (20-40 %) qui provoque une désactivation rapide du catalyseur <sup>62</sup>. Certaines études montrent de plus que jusqu'à 40 %<sub>pds</sub> des bio-huiles se déposent sur un catalyseur ZSM-5 et dans le réacteur sous forme de coke ou de charbon <sup>63</sup>.

---

#### 1.4.4 Les émulsions avec du carburant diesel

A cause de leur humidité élevée et de leur caractère polaire important, les bio-huiles de pyrolyse ou de procédé hydrothermal ne sont pas solubles dans les carburants dérivés du pétrole, mais elles peuvent être émulsionnées en utilisant un surfactant. L'émulsifiant doit être compris entre 0.5 et 2 %<sub>pds</sub> pour obtenir une viscosité acceptable <sup>64,65</sup>. Ikura et al. <sup>66</sup> ont centrifugé et émulsifié une bio-huile dans du diesel en

ajoutant un surfactant et ont noté que le coût de production était de 2.6 cents\$/L pour une émulsion à 10 %, 3.4 cents\$/L pour une émulsion à 20 % et 4.1 cents\$/L pour une émulsion à 30 %. La corrosivité des carburants émulsionnés (définie par la perte de masse en métal) a été diminuée de moitié par rapport à la bio-huile brute. Les propriétés du carburant obtenu sont satisfaisantes mais le surcoût dû à l'ajout de surfactant et à l'énergie dépensée pour émulsifier le mélange doit donc être pris en compte.

#### 1.4.5 Le vaporeformage

Un autre moyen de produire des biocarburants est le vaporeformage de la fraction aqueuse de la bio-huile pour produire du gaz de synthèse. Ces réactions nécessitent généralement des températures élevées, 600-800 °C, ainsi que l'emploi d'un catalyseur la plupart du temps à base de nickel <sup>12</sup>.

A cause de l'instabilité thermique des bio-huiles et par conséquent de leur décomposition, le reformage à la vapeur est compliqué et la formation de coke peut dans ce cas aussi provoquer une désactivation du catalyseur. Garcia et al. <sup>67</sup> ont utilisé du magnésium et du lanthane pour améliorer l'adsorption de vapeur et faciliter la gazéification du carbone. Ils ont également utilisé du cobalt et du chrome pour former des alliages avec le Nickel et modifier les sites métalliques afin de réduire la formation de coke. Byrd et al. <sup>68</sup> ont gazéifié une bio-huile en utilisant du nickel, du cobalt et du ruthénium supportés sur TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et MgAl<sub>2</sub> à 600 °C et 250 bar.

L'intérêt de produire une bio-huile pour la transformer en gaz de synthèse par vaporeformage semble limité pour des ressources de biomasses sèches. Il semble dans ce cas plus approprié d'effectuer une pyrolyse sur la biomasse à haute température. Néanmoins, si la ressource utilisée est très humide, la liquéfaction hydrothermale peut produire une bio-huile dont la phase aqueuse obtenue peut ensuite être vaporeformée afin de produire du gaz de synthèse.

---

#### 1.4.6 Valorisation de la bio-huile en utilisant un donneur d'hydrogène

Le rôle de gaz réducteurs ou de donneurs d'hydrogène en liquéfaction hydrothermale est notamment de stabiliser les fragments obtenus lors du procédé. Effectivement, les espèces réductrices évitent la cyclisation, condensation ou la repolymérisation des radicaux libres et permettent donc de réduire la formation de charbon.

Un certain nombre d'études concernant l'hydrogénation des composés oxygénés ont été effectuées en utilisant un donneur d'hydrogène à la place de H<sub>2</sub> et parfois d'un catalyseur sulfuré.

Boudjouk et Hann <sup>69</sup> ont ainsi montré que de l'acide formique et un catalyseur Pd/C sont efficaces pour hydrogéner des oléfines à température et pression ambiantes.

Sasson et al. <sup>70</sup> ont également utilisé des solutions aqueuses de sels d'acide formique et un catalyseur hétérogène Pd/C pour étudier l'hydrogénation d'une huile d'ester de méthyle provenant du soja. Une hydrogénation complète est atteinte dès 80 °C avec des solutions à 10 M en formate de potassium, 0.2-0.4 % de Pd pendant 16 heures.

Des sucres C<sub>6</sub> ont été hydrogénés en  $\gamma$ -valérolactone en présence d'acide formique et de Ru/C <sup>71</sup>. Le meilleur rendement est de 52 mol.% à 180 °C pendant 16 h à partir du fructose. Une conversion similaire a été observée par Kopetzki et Antonietti <sup>72</sup>. Le transfert d'hydrogène depuis l'acide formique s'effectue en conditions hydrothermales avec un catalyseur sulfuré.

L'utilisation d'acide formique comme donneur d'hydrogène, d'un catalyseur acide et d'un agent désoxygénant a été étudiée pour convertir du 5-(hydroxyméthylfurfural) et du fructose en 2.5-diméthylfurane en présence de Pd/C, THF et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>73</sup>. Un rendement supérieur à 90 %<sub>pds</sub> est obtenu quand l'HMF est chauffé à reflux avec du THF et de l'acide formique, de l'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et un catalyseur Pd/C pendant 15 heures.

L'effet d'une utilisation conjointe d'acide formique et d'éthanol comme donneurs d'hydrogène sur un procédé de solvolysse pour la dégradation de la lignine a été étudié par Forchheim et al. <sup>74</sup>. L'ajout

de ces composés a permis de supprimer la formation de gaz et de charbon. La repolymérisation des composés phénoliques intermédiaires a également été considérablement réduite.

Enfin, Ma et al. <sup>75</sup> se sont intéressés à la production de phénols en milieu hydrothermal en utilisant simultanément un catalyseur tungstène-phosphore supporté et de l'éthanol comme co-solvant. Les catalyseurs supportés sur charbon ont donné le meilleur rendement en mono-phénols (67 mg/g<sub>lignine</sub>) et les produits majoritairement obtenus sont des dérivés du guaiacol comme le 2-méthoxy-4-propyl phénol.

*Il est donc intéressant d'étudier l'effet de l'ajout de co-solvant de type éthanol en tant que donneur d'hydrogène au sein du procédé de liquéfaction hydrothermale en présence de catalyseurs d'hydrogénation. L'éthanol est facilement disponible, peu coûteux et peut être produit à partir de bioressources.*

*L'utilisation de l'éthanol comme réducteur permettrait de s'affranchir de l'hydrogène, qui provient de ressources fossiles, et de valoriser conjointement deux types de ressources renouvelables.*

---

## **1.5 Rôle des catalyseurs dans les procédés hydrothermaux**

---

### 1.5.1 Introduction

Les catalyseurs peuvent jouer un rôle important dans les procédés hydrothermaux et sont utilisés pour améliorer le rendement de gazéification et de liquéfaction et pour diminuer la formation de coke et goudron. Des catalyseurs homogènes alcalins ont fréquemment été utilisés alors que des catalyseurs hétérogènes contenant des métaux nobles par exemple ont été utilisés beaucoup moins fréquemment.

Cependant ces catalyseurs hétérogènes sont largement utilisés dans des procédés de gazéification à basse température, ils



peuvent donc présenter des avantages dans le cadre de procédés de liquéfaction hydrothermale.

---

### 1.5.2 Catalyse homogène

Les sels alcalins ont beaucoup été étudiés dans les procédés hydrothermaux et sont connus pour avoir un effet positif sur les réactions dans ce milieu. Ils améliorent la gazéification, accélèrent la réaction du gaz à l'eau et augmentent les rendements de liquide <sup>76-79</sup>. De plus, ces catalyseurs augmentent le pH et de ce fait ils inhibent la déshydratation des monomères de la biomasse, qui forme des composés insaturés qui polymérisent facilement en charbon et goudrons, au profit des réactions de décarboxylation.

L'effet de l'ajout de 1 %<sub>pds</sub> de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sur la liquéfaction de tige de maïs a été étudié <sup>80</sup>. Les conclusions sont que l'utilisation d'un catalyseur augmente le rendement en bio-huile. (de 33.4 à 47.2 %), cependant le mécanisme de réaction du catalyseur sur la réaction n'est pas connu.

De la même manière, l'action de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a un effet positif sur le traitement hydrothermal de biomasse issue du bois à 280 °C pendant 15 minutes. L'utilisation de ce catalyseur (0.235 à 0.94 M) a supprimé la formation de charbon et augmenté le rendement liquide de 17.8 à 33.7 %. De plus, il a été observé que ce catalyseur augmente le rendement en benzenediols. Dans la même étude, les auteurs ont montré que les sels de potassium sont plus actifs que ceux de sodium, le classement a été effectué comme il suit : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>KOH>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>NaOH. Ces catalyseurs augmentent les rendements en liquide et diminuent la quantité de résidus solides. Le chauffage relativement lent du réacteur et la basse température de réaction font que les conclusions de cette étude restent empiriques. L'action de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> durant la conversion de la cellulose en procédé hydrothermal a été testée <sup>80</sup>. Au dessus de 300 °C le

catalyseur diminue la formation de goudrons secondaires provenant de la production d'huile. Une action catalytique importante des sels alcalins durant la liquéfaction est l'accélération de la réaction de water-gas shift qui favorise la formation d'H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub> au détriment de CO. L'hydrogène ainsi produit peut agir comme agent réducteur en augmentant la capacité calorifique et la qualité d'huile produite.

Beaucoup d'autres études de liquéfaction de la biomasse en conditions hydrothermales et en présence de catalyseurs homogènes sont également présentes dans la littérature. Le **Tableau 1.2** se propose de répertorier quelques unes de ces études choisies pour couvrir une large gamme de biomasse et de catalyseurs homogènes fréquemment utilisés.

**Tableau 1.2** Différentes études de liquéfaction hydrothermales en présence de sels alcalins.

| Ressources                        | Conditions                      | Catalyseurs   | Résultats   |
|-----------------------------------|---------------------------------|---|---|
| Ordures ménagères <sup>45</sup>   | 340 °C, 18 MPa, 30 minutes      | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | rdt=27.6 %, HV=36 MJ/kg   |
| Résidus de biomasse <sup>81</sup> | 300 °C, 10 MPa, 30 minutes      | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | rdt=21-36 % HV=30MJ/kg, résidus solides importants                          |
| Déchets organiques <sup>82</sup>  | 280-350 °C, 22.5- 25 MPa, 20L/h | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + ZrO <sub>2</sub>                           | rdt=30-35 %, Energie récupérée=70%  |
| Bois de pin <sup>83</sup>         | 280°C, 15 minutes               | RbOH, CsOH  | Forte diminution charbon avec catalyseur                                    |
| Bois <sup>13</sup>                | 280-380 °C                      | Ca(OH) <sub>2</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> et FeSO <sub>4</sub>              | rdt=51 % sans cata et 65 % avec Ba(OH) <sub>2</sub> HV=30-35 MJ/kg          |
| Résidus de biomasse <sup>44</sup> | 280 °C, 15minutes               | NaOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | rdt résidus solides=42% sans cata et 4% avec K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| Hémicellulose <sup>84</sup>       | 200-380°C                       | Ca(OH) <sub>2</sub>   | Energie récupérée=67 %  |

|                                   |                    |  |   |
|-----------------------------------|--------------------|--|---|
| Bois de hêtre <sup>85</sup>       | 250-350°C          | Ca <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | rdt=22% sans cata et 41% avec cata HV=27.52 MJ/kg             |
| Algues <sup>86</sup>              | 350 °C, 15 minutes | Ca <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | rdt=19.3 %, HV=36.5 MJ/kg                                     |
| Olives <sup>87</sup>              | 150-350 °C         | NaOH, KOH, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | rdt max=85% avec KOH  |
| Résidus de biomasse <sup>88</sup> | 280 °C, 15 minutes | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Forte diminution charbon avec catalyseur (4% résidus solides) |
| Cellulose <sup>89</sup>           | 200-350 °C         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | Inhibition de la production de charbon                        |
| Fructose <sup>90</sup>            | 240 °C             | Zr phosphate   | rdt=80% après 120 sec, Sélectivité=61 % en 5-HMF              |

Les catalyseurs utilisés pour la liquéfaction de biomasse en conditions sous-critiques sont souvent acides ou basiques (cendres du bois, oxydes alcalins, carbonates voire bicarbonates) mais des sels contenant des métaux de transition ont également été utilisés comme catalyseurs homogènes pour la transformation de biomasse (hydroxyde de fer, Zn, Cu, Ni, ZnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> ou AlCl<sub>3</sub>) notamment pour favoriser la dépolymérisation de la lignine <sup>91-95</sup>.

Un exemple d'étude faisant intervenir des sels de métaux de transition en conditions hydrothermales concerne la décomposition de biomasse provenant de la palme en produits liquides dans de l'eau sous-critique en présence de sels de métaux de transition et sans catalyseur <sup>96</sup>. Sans catalyseur, la conversion de solides en produits liquides est comprise entre 54,9% à 483 K et 75,8 % à 603 K. Le fait d'ajouter 10 % de ZnCl<sub>2</sub> et 10 % de soude indépendamment augmente la conversion et celle-ci atteint environ 90 %.

---

### 1.5.3 Catalyse hétérogène

Ces catalyseurs ont surtout été utilisés dans les procédés de gazéification où ils sont connus pour avoir un effet positif sur les procédés à basse température. Dans un procédé de liquéfaction, certaines réactions de gazéification (décarboxylation par production de CO<sub>2</sub>...) sont néanmoins cruciales car certains groupements oxygénés peuvent être retirés du procédé en passant par ce type de réaction. Cependant, une gazéification trop importante conduit à la diminution du rendement en bio-huile.

Le nickel, le palladium et le platine ont été testés pour la gazéification de la cellulose à 350 °C, 25 MPa et 10-180 min. Le Nickel supporté conduit principalement à la formation de méthane et de CO<sub>2</sub> alors que de l'hydrogène et du CO<sub>2</sub> ont été produits avec les catalyseurs au palladium et au platine. Il est probable que le gaz soit produit par une gazéification directe de composés aqueux provenant d'une dégradation primaire de la biomasse <sup>89,97,98</sup>.

L'effet de [DMA]<sup>+</sup>[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, Ru/C et de l'acide formique sur la conversion de la lignocellulose en 2,5-diméthylfurane a été étudié à 90 °C par Sudipta et al. <sup>99</sup>. L'influence de Ru/C sur les produits de réaction est positive, un rendement de 32 % est obtenu en 1 heure. Ru/C est de plus connu pour être efficace dans l'hydrogénolyse des polyols en alcanes.

L'effet de catalyseurs de type CoMo sulfurés est également étudié sur les procédés hydrothermaux. Ils sont actifs pour la liquéfaction de charbon en conditions hydrothermales mais leur activité est limitée car certaines molécules de solvants peuvent s'adsorber sur les sites empêchant les molécules désirées d'accéder aux sites <sup>24</sup>.

Plusieurs autres catalyseurs hétérogènes ont été testés pour les procédés de conversion hydrothermale mais comme évoqué précédemment, la plupart des études se concentrent sur l'amélioration de la gazéification et pas du rendement liquide. Des exemples de catalyseurs testés sont : Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/TiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub> <sup>100-102</sup>. Le type de support semble aussi jouer un rôle important pour les réactions d'hydrogénation et la

faible interaction du métal avec son support semble également influencer la réactivité.

Le **Tableau 1.3** qui suit présente un ensemble de travaux portant sur des procédés hydrothermaux conduits sur de la biomasse ou des modèles de biomasse en présence de catalyseurs hétérogènes.

**Tableau 1.3** Catalyseurs hétérogènes pour la conversion catalytique de la biomasse en conditions hydrothermales (d'après Peterson et al. <sup>3</sup>).

| Ressources                                      | Conditions (°C et MPa) | Catalyseurs  | Réacteur                              |
|---|------------------------|--|---------------------------------------|
| Cellulose                                       | 350 ; 16-20            | 65%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>5%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Pd/C,<br>5%Pd/CaCO <sub>3</sub> ,<br>5%Pd/BaCO <sub>3</sub> ,<br>5%Pd/ZrO <sub>2</sub> ,<br>1%Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Pt/<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1%Pt/C,<br>10%Pt/C | Autoclave agité                       |
| Charbon et phénol                               | 200-350 ; 20           | 47%Ni/C  | Lit fixe continu                      |
| Micro-algues                                    | 350 ; 18               | 50%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Autoclave agité                       |
| Lignine, cellulose, Paille de riz               | 400 ; 25               | 60%Ni/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | Autoclave non agité                   |
| Sciure  | 300-410 ; 12-34        | Ni skeletal  | Autoclave non agité                   |
| Phénol, anisole, acide acétique, acide formique | 350-500 ; 30           | Ni skeletal, Ni/Ru skeletal, 2% Ru/C   | Lit fixe continu                      |
| Sciure et éthanol                               | 400 ; 30               | 1%Ru/TiO <sub>2</sub> , 2%Ru/C (granulaire), 7%Ru/C (granulaire), 7%Ru/C (graphite), 5%Ru/C (poudre), 3%Ru/C (extrudés), skeletal Co   | Autoclave non agité, Lit fixe continu |
| Lignine   | 400 ; 30-40            | ZrO <sub>2</sub>   | Autoclave non                         |

|  |                 |  |                            |
|--|-----------------|--|----------------------------|
|  |                 |  | agité                      |
| Acide stéarique                        | 400 ; 25        | CeO <sub>2</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>  | Autoclave non agité        |
| Cellulose et sciure                    | 500 ; 27        | Ru/C, Pd/C, nano (CeZr) <sub>x</sub> O <sub>2</sub> , nano CeO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> poudre  | Autoclave non agité        |
| Glucose, cellulose                     | 374 ; 22.1      | 11–28%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0.6%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Autoclave agité            |
| p-crésol                               | 350 ; 20        | Ru, Rh, Pt, Pd supportés   | Autoclave agité            |
| Benzène, biphényle, polystyrène        | 350 ; 20        | 48%Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Autoclave agité            |
| p-crésol, phénol, petit lait           | 350-360 ; 20-21 | 5%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Ru/ZrO <sub>2</sub> , 48%Ni/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BASF G1-80, 62% Ni/SiO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Raney Ni                               | Lit fixe continu, Carberry |
| Phénol                                 | 350 ; 21        | BASF G1-80 (stabilisé), 3%Ru/TiO <sub>2</sub> , 8%Ru/C   | Lit fixe continu           |
| Isopropylphénol, propylphénol, lignine | 400 ; N.R       | 2%Ru/TiO <sub>2</sub> , 5%Ru/C, 5%Ru/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Rh/C, 5%Pt/C, 2%Pt/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5%Pd/C, 5%Pd/g-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 17%Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Autoclave non agité        |

Si l'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la liquéfaction hydrothermale est peu étudiée sur de la biomasse lignocellulosique, elle a en revanche beaucoup plus été investiguée sur de la biomasse provenant d'algues ou de micro-algues, riches en lipides donc en acides gras.

Ainsi, l'effet de ZrO<sub>2</sub> sur la décomposition de l'acide stéarique (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH) à 400 °C et 25 MPa pendant 30 minutes a été évalué. Il a été observé est que la zircone améliore la conversion en acide C<sub>17</sub>, le produit principalement obtenu étant un alcène C<sub>16</sub> mais de l'acide acétique et du 2-nonadécane sont aussi observés.

Un autre exemple est une étude de Duan and Savage <sup>103</sup> qui se sont intéressés à six catalyseurs différents pour produire de la bio-huile à partir d'une micro-algue. Il s'agit de Pd/C, Pt/C, Ru/C, Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfuré et de zéolite. Ils ont été utilisés en

présence de gaz inerte et sous forte pression de H<sub>2</sub>. En absence de H<sub>2</sub>, tous les catalyseurs testés ont produit des rendements plus importants mais la composition et la capacité calorifique de l'huile (38 MJ/kg) restent inchangées. Des produits gazeux sont obtenus (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> mais aussi C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> en moindre quantité). Les catalyseurs à base de Ru et de Ni ont produit les rendements en méthane les plus importants. La zéolite a été la seule à produire du N<sub>2</sub>, l'azote étant présent à hauteur de 6.5 % dans l'algue sèche. Les ratios H/C et O/C obtenus pour l'huile brute sont de 1,7 et 0,09. En présence d'une forte pression d'H<sub>2</sub>, le rendement et la capacité calorifique sont insensibles à la présence et la nature du catalyseur. La présence d'H<sub>2</sub> ou la forte pression a supprimé la formation de gaz.

---

## 1.6 Conclusion

Un grand nombre d'études portant sur la liquéfaction de biomasse en vue de produire des biocarburants ont été recensées dans ce chapitre.

Il en ressort que si ces études semblent montrer une possible conversion des produits organiques issus de la biomasse en combustibles, beaucoup de voies chimiques mises en jeu restent incomprises.

L'effet de catalyseurs hétérogènes dans un tel type de procédé a été relativement peu étudié et la stabilité de tels catalyseurs dans ces conditions réactionnelles reste méconnue.

La complexité et la variabilité des ressources de biomasse pouvant être liquéfiées ne permettent pas de mener des études cinétiques permettant de comprendre les différentes réactions prenant place dans un tel procédé.

Il est donc pertinent de mener des études sur des molécules modélisant une partie de la biomasse afin de comprendre clairement les réactions mises en jeu dans de telles conditions.

Le chapitre qui suit traitera donc du choix des molécules modèles retenues pour effectuer les tests de conversion en conditions hydrothermales, dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes et cinétiques réactionnels en jeu dans un tel procédé.



---

## Références

1. Pérez-Lombard, L., Ortiz, J. & Pout, C. A review on buildings energy consumption information. *Energy and Buildings* **40**, 394–398 (2008).
2. Zhang, Q., Chang, J., Wang, T. & Xu, Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* **48**, 87–92 (2007).
3. Peterson, A. *et al.* Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* **1**, 32 (2008).
4. Toor, S. S., Rosendahl, L. & Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* **36**, 2328–2342 (2011).
5. Mohan, D., Pittman, C. U. & Steele, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels* **20**, 848–889 (2006).
6. Young, R. A. & Rowell, R. M. Cellulose: structure, modification and hydrolysis. *Cellulose: structure, modification and hydrolysis*. (1986).
7. Saha, B. C. Hemicellulose bioconversion. *Journal of industrial microbiology & biotechnology* **30**, 279–91 (2003).
8. Mok, W. S. L. & Antal, M. J. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **31**, 1157–1161 (1992).
9. Demirbas, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy conversion & management* **41**, 633–646 (2000).
10. Holliday, R. L., King, J. W. & List, G. R. Hydrolysis of Vegetable Oils in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 932–935 (1997).
11. Zhang, S., Yan, Y., Li, T. & Ren, Z. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource technology* **96**, 545–50 (2005).

12. Huber, G. W., Iborra, S. & Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical reviews* **106**, 4044–98 (2006).
13. Xu, C. & Lad, N. Production of Heavy Oils with High Caloric Values by Direct Liquefaction of Woody Biomass in Sub / Near-critical Water. *Energy & Fuels* **22**, 635–642 (2008).
14. Xu, C. & Etcheverry, T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and super-critical ethanol with iron-based catalysts. *Fuel* **87**, 335–345 (2008).
15. Savage, P. E. Organic Chemical Reactions in Supercritical Water. *Chemical reviews* **99**, 603–622 (1999).
16. Kruse, A. & Dinjus, E. Hot compressed water as reaction medium and reactant. *The Journal of Supercritical Fluids* **39**, 362–380 (2007).
17. Goudnaan, F. *et al.* Thermal efficiency of the HTU @ Process for Biomass Liquefaction. 1312–1325 (1963).
18. Bridgwater, A. V., Meier, D. & Radlein, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry* **30**, 1479–1493 (1999).
19. Akiya, N. & Savage, P. E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chemical reviews* **102**, 2725–50 (2002).
20. Hunter, S. E. & Savage, P. E. Recent advances in acid- and base-catalyzed organic synthesis in high-temperature liquid water. *Chemical Engineering Science* **59**, 4903–4909 (2004).
21. Shaw, R. *et al.* Supercritical Water-A Medium for Chemistry . *Chem. Eng. News* (1991).
22. Kritzer, P. & Dinjus, E. An assessment of supercritical water oxidation ( SCWO ) Existing problems , possible solutions and new reactor concepts. *Chemical Engineering Journal* **83**, 207–214 (2001).
23. Beta, I. A., Li, J.-C. & Bellissent-Funel, M.-C. A quasi-elastic neutron scattering study of the dynamics of supercritical water. *Chemical Physics* **292**, 229–234 (2003).
24. Savage, P. E. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* **47**, 407–414 (2009).
25. Sasaki, M., Adschiri, T. & Arai, K. Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water. *AIChE Journal* **50**, 192–202 (2004).

26. Rogalinski, T., Liu, K., Albrecht, T. & Brunner, G. Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water. *The Journal of Supercritical Fluids* **46**, 335–341 (2008).
27. Bobleter, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants. *Progress in polymer science* **19**, 797–841
28. Parajo, J. C. & Arbeit, D. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als roh- und werkstoff* **57**, 191–202 (1999).
29. Nagamori, M. & Funazukuri, T. Glucose production by hydrolysis of starch under hydrothermal conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **79**, 229–233 (2004).
30. Miyazawa, T. & Funazukuri, T. Polysaccharide hydrolysis accelerated by adding carbon dioxide under hydrothermal conditions. *Biotechnology progress* **21**, 1782–5 (2005).
31. Watanabe, M., Bayer, F. & Kruse, A. Oil formation from glucose with formic acid and cobalt catalyst in hot-compressed water. *Carbohydrate research* **341**, 2891–900 (2006).
32. Kruse, a. & Gawlik, a. Biomass Conversion in Water at 330 °C and 30–50 MPa. Identification of Key Compounds for Indicating Different Chemical Reaction Pathways. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 267–279 (2003).
33. Wu, G., Heitz, M. & Chornet, E. Improved Alkaline Oxidation Process for the Production of Aldehydes (Vanillin and Syringaldehyde) from Steam-Explosion Hardwood Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, 718–723 (1994).
34. Lee, Y., Xiang, Q. Production of Oxychemicals from Precipitated Hardwood Lignin. *Applied biochemistry and biotechnology* **91**, 71–80 (2001).
35. Quitain, A. T., Sato, N., Daimon, H. & Fujie, K. Qualitative investigation on hydrothermal treatment of Hinoki (*Chamaecyparis obtusa*) bark for production of useful chemicals. *Journal of agricultural and food chemistry* **51**, 7926–9 (2003).
36. Okuda, K., Man, X., Umetsu, M., Takami, S. & Adschiri, T. Efficient conversion of lignin into single chemical species by solvothermal reaction in water– p -cresol solvent. *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, S1325–S1330 (2004).
37. Yong, T. L.-K. & Matsumura, Y. Reaction Kinetics of the Lignin Conversion in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 11975–11988 (2012).

38. Appel, H. R., Fu, Y. C., Friedman, S., Yavorsky, P. M. & Wender, I. Converting Organic Wastes to Oil: A Replenishable Energy Source. *US Department of the Interior, Bureau of Mines Report of Investigations* **7560**, (1971).
39. Elliott, D. C. Bench-scale research in biomass liquefaction by the CO-steam process. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **58**, 730–734 (1980).
40. Goudnaan, F. *et al.* Thermal efficiency of the HTU @ Process for Biomass Liquefaction. 1312–1325 (1963).
41. He, B. J., Zhang, Y., Yin, Y., Funk, T. L. & Riskowski, G. L. Operating temperature and retention time effects on the thermochemical conversion process of swine manure. *American Society of Agricultural Engineers* **43**, 1821–1825 (2000).
42. Sakaki, T., Shibata, M., Miki, T., Hirose, H. & Hayashi, N. Decomposition of Cellulose in Near-Critical Water and Fermentability of the Products. *Energy & Fuels* **10**, 684–688 (1996).
43. Karagöz, S. Low-Temperature Hydrothermal Treatment of Biomass: Effect of Reaction Parameters on Products and Boiling point distributions. *Energy & Fuels* **16**, 1405–1412 (2004).
44. Karagöz, S. *et al.* Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products. *Chemical Engineering Journal* **108**, 127–137 (2005).
45. Minowa, T., Murakami, M., Dote, Y., Ogi, T. & Yokoyama, S. Oil production from garbage by thermochemical liquefaction. *Biomass and Bioenergy* **8**, 117–120 (1995).
46. Elliott, D. C., Beckman, D., Diebold, J. P. & Gevert, B. Developments in direct thermochemical liquefaction of biomass. *Energy & Fuels* **5**, 399–410 (1991).
47. Binder, J. B. & Raines, R. T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107**, 4516–4521 (2010).
48. Durot, N., Gaudard, F. & Kurek, B. The unmasking of lignin structures in wheat straw by alkali. *Phytochemistry* **63**, 617–623 (2003).
49. Elliott, D. C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels* **21**, 1792–1815 (2007).

50. Oasmaa, A. & Czernik, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis OilssState of the Art for the End Users. *Energy & Fuels* **13**, 914–921 (1999).
51. Sannita, E., Aliakbarian, B., Casazza, A. a., Perego, P. & Busca, G. Medium-temperature conversion of biomass and wastes into liquid products, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 6455–6475 (2012).
52. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X. & Lercher, J. A. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angewandte Chemie* **121**, 4047–4050 (2009).
53. Bridgwater, A. V Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **51**, 3–22 (1999).
54. Ramayya, S., Brittain, A., Dealmeida, C., Mok, W. & Antal, M. J. J. Acid-catalysed dehydration of alcohols in supercritical water. *Fuel* **66**, 1364–1371
55. Almeida, P. De & Antal, J. Diethyl Ether from Ethanol in Supercritical Water. *Journal of American Chemical Society* 1478–1485 (1991).
56. Narayan, R. & Antal, M. J. Influence of Pressure on the Acid-Catalyzed Rate Constant for 1 -Propanol Dehydration in Supercritical Water. *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1927–1931 (1990).
57. Goudriaan Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process. *Chemical Engineering Science* **45**, 2729–2734 (1990).
58. Peng, J., Chen, P., Lou, H. & Zheng, X. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresource technology* **100**, 3415–8 (2009).
59. Ferrari, M., Bosmans, S., Maggi, R., Delmon, B. & Grange, P. CoMo/carbon hydrodeoxygenation catalysts: influence of the hydrogen sulfide partial pressure and of the sulfidation temperature. *Catalysis Today* **65**, 257–264 (2001).
60. Furimsky, E. Catalytic hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* **199**, 147–190 (2000).
61. Şenol, O., Ryymin, E.-M., Viljava, T.-R. & Krause, a. O. I. Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **277**, 107–112 (2007).

62. Mortensen, P. M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P. a., Knudsen, K. G. & Jensen, a. D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* **407**, 1–19 (2011).
63. Adjaye, J. D. & Bakhshi, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology* **45**, 161–183 (1995).
64. Chiaramonti, D. *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 2: tests in diesel engines. *Biomass and Bioenergy* **25**, 101–111 (2003).
65. Chiaramonti, D. *et al.* Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines—Part 1: emulsion production. *Biomass and Bioenergy* **25**, 85–99 (2003).
66. Ikura, M., Stanciulescu, M. & Hogan, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass & Bioenergy* **24**, 221–232 (2003).
67. Garcia, L., French, R., Czernik, S. & Chornet, E. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition. *Applied Catalysis A: General* **201**, 225–239 (2000).
68. Byrd, A. J., Kumar, S., Kong, L., Ramsurn, H. & Gupta, R. B. Hydrogen production from catalytic gasification of switchgrass biocrude in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, 3426–3433 (2011).
69. Boudjouk, P. Palladium-catalyzed and sonically accelerated hydrogenations of olefins using formic acid as a hydrogen transfer agent. *Journal of Catalysis* **79**, 489–492 (1983).
70. Arkad, O., Wiener, H., Garti, N. & Sasson, Y. Catalytic transfer hydrogenation of soybean oil methyl ester using inorganic formic acid salts as donors. *Journal of the American Oil Chemists Society* **64**, 1529–1532 (1987).
71. Heeres, H. *et al.* Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to  $\gamma$ -valerolactone using ruthenium catalysts. *Green Chemistry* **11**, 1247 (2009).
72. Kopetzki, D. & Antonietti, M. Transfer hydrogenation of levulinic acid under hydrothermal conditions catalyzed by sulfate as a temperature-switchable base. *Green Chemistry* **12**, 656 (2010).
73. Thananattananachon, T. & Rauchfuss, T. B. Efficient Production of the Liquid Fuel 2,5-Dimethylfuran from Fructose Using Formic Acid as a Reagent. *Angewandte Chemie* **122**, 6766–6768 (2010).

74. Forchheim, D., Gasson, J. R., Hornung, U., Kruse, A. & Barth, T. Modeling the Lignin Degradation Kinetics in a Ethanol/Formic Acid Solvolysis Approach. Part 2. Validation and Transfer to Variable Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 15053–15063 (2012).
75. Ma, X., Tian, Y., Hao, W., Ma, R. & Li, Y. Production of phenols from catalytic conversion of lignin over a tungsten phosphide catalyst. *Applied Catalysis A: General* **481**, 64–70 (2014).
76. Watanabe, M. *et al.* Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. *Carbohydrate research* **340**, 1925–30 (2005).
77. Yang, B. Y. & Montgomery, R. Alkaline degradation of glucose: effect of initial concentration of reactants. *Carbohydrate Research* **280**, 27–45 (1996).
78. Mok, W. S. & Antal, M. J. Productive and Parasitic Pathways in Dilute Acid-Catalyzed Hydrolysis of Cellulose. *Journal of American Chemical Society* **31**, 94–100 (1992).
79. Watanabe, M. *et al.* Conversions of some small organic compounds with metal oxides in supercritical water at 673 K. Presented at The First International Conference on Green & Sustainable Chemistry, Tokyo, Japan, March 13-15, 2003. *Green Chemistry* **5**, 539 (2003).
80. Song, C., Hu, H., Zhu, S., Wang, G. & Chen, G. Nonisothermal Catalytic Liquefaction of Corn Stalk in Subcritical and Supercritical Water. *Energy & Fuels* **18**, 90–96 (2004).
81. Inowa, T. O. M., Ondo, T. E. K. & Udirjo, S. O. T. S. Thermochemical liquefaction of indonesian biomass residues. *Biomass & Bioenergy* **14**, 517–524 (1998).
82. SCF Technologies. at <<http://www.scf-technologies.com>>
83. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. & Sakata, Y. Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **80**, 1097–1102 (2005).
84. Ramsurn, H. & Gupta, R. B. Production of Biocrude from Biomass by Acidic Subcritical Water Followed by Alkaline Supercritical Water Two-Step Liquefaction. *Energy & Fuels* **26**, 2365–2375 (2012).
85. Tekin, K., Karagöz, S. & Bektaş, S. Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral. *The Journal of Supercritical Fluids* **72**, 134–139 (2012).

86. Anastasakis, K. & Ross, B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource technology* **102**, 4876–83 (2011).
87. Ayhan, F. et al. Conversion of Olive Husk to Liquid Fuel by Pyrolysis and Catalytic Liquefaction. *Energy Sources* **22**, 631–639 (2000).
88. Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. & Sakata, Y. Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution. *Bioresource technology* **97**, 90–8 (2006).
89. Minowa, T., Zhen, F. & Ogi, T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst. *The Journal of Supercritical Fluids* **13**, 253–259 (1998).
90. Asghari, F. S. & Yoshida, H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts. *Carbohydrate research* **341**, 2379–2387 (2006).
91. Davoudzadeh, B. F., Smith, B., Avni, E. & Coughlin, R. W. Depolymerization of Lignin at Low Pressure Using Lewis Acid Catalysts and under High Pressure Using Hydrogen Donor Solvents. *Holzforschung* **39**, 159–166 (1985).
92. Hepditch, M. M. & Thring, R. W. Degradation of solvolysis lignin using Lewis acid catalysts. *The canadian journal of chemical engineering* **78**, 226–231 (2000).
93. Sada, E., Kumasawa, H. & Kudsy, M. Pyrolysis of Kraft Lignin in Molten ZnCl<sub>2</sub>-KCl Media with - Tetralin Vapor Addition. *The canadian journal of chemical engineering* **73**, 411–415 (1995).
94. Sugita, T., Tsuji, Y. & Mori, H. Hydrolysis of lignin in a hydrogen-donor vehicle. *Chem. Express* **3**, 507–510 (1988).
95. Vuori, B. A. & Niemela, M. Liquefaction of Kraft Lignin 2 . Reactions with a Homogeneous Lewis Acid Catalyst under Mild Reaction Conditions. *Liquefaction of kraft lignin 2. reactions with a homogeneous acid catalysts under mild reaction conditions* **42**, 327–334 (1988).
96. Mazaheri, H., Lee, K. T., Bhatia, S. & Mohamed, A. R. Subcritical water liquefaction of oil palm fruit press fiber for the production of bio-oil: effect of catalysts. *Bioresource technology* **101**, 745–51 (2010).



- 
97. Minowa, T. & Ogi, T. Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst. *Catalysis Today* **45**, 411–416 (1998).
  98. Minowa, T. Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressed water. *Renewable Energy* **16**, 16–19 (1999).
  99. De, S., Dutta, S. & Saha, B. One-pot conversions of lignocellulosic and algal biomass into liquid fuels. *ChemSusChem* **5**, 1826–33 (2012).
  100. Elliott, D. C., Sealock, L. J. & Baker, E. G. Kinetics, catalysis, and reaction engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 1542–1548 (1993).
  101. Elliott, D. C., Sealock, L. J. J. & Baker, E. G. Chemical Processing in high-pressure aqueous environments. 3. Batch reactor process development experiments for organics destruction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, 558–565 (1994).
  102. Elliott, D. C., Phelps, M. R., Sealock, L. J. & Baker, E. G. Chemical Processing in High-Pressure Aqueous Environments. 4. Continuous-Flow Reactor Process Development Experiments for Organics Destruction. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **33**, 566–574 (1994).
  103. Duan, P. & Savage, P. E. Hydrothermal Liquefaction of a Microalga with Heterogeneous Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**, 52–61 (2011).

## Chapitre 2

### Choix des molécules modèles.

**CHAPITRE 2 ..... 65**

**CHOIX DES MOLECULES MODELES..... 65**

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Présentation du projet .....   | 67 |
| 2.2 Choix des molécules modèles .....  | 72 |
| 2.2.1 Introduction.....  | 72 |
| 2.2.2 Etude des cassures de liaisons caractéristiques dans la lignine, choix des molécules modèles ..... | 73 |
| 2.2.2.1 $\beta$ -O-4 .....   | 74 |
| 2.2.2.2 $\alpha$ -O-4 et 4-O-5.....  | 76 |
| 2.2.2.3 Liaisons carbone-carbone .....   | 77 |
| 2.2.3 L'eugénol : étude de transformation d'un monomère de lignine en conditions hydrothermales. ....    | 79 |
| 2.2.4 L'acide linoléique : hydrogénation et décarboxylation pour la production d'alcanes.....            | 82 |
| 2.3 Conclusion .....   | 83 |
| Références .....   | 84 |

---

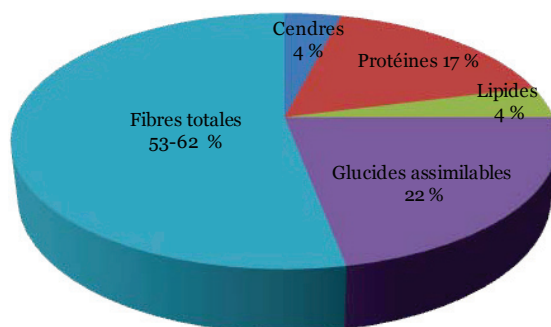
## 2.1 Présentation du projet

Le projet LIQHYD dans lequel s'inscrit ce travail de thèse vise à transformer des déchets de l'industrie agroalimentaire en combustible liquide en utilisant un procédé de liquéfaction hydrothermale. Ce projet implique quatre partenaires :

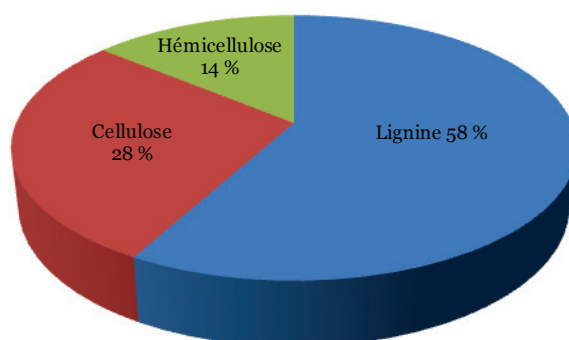
- Le CEA de Grenoble.
- La Chambre De Commerce et d'Industrie de la Drôme.
- A3i innovation.
- L'Institut de Recherche sur la catalyse et l'Environnement de Lyon.

Les charges de biomasse à étudier ont d'abord été définies pour répondre aux critères du projet (ressources locales facilement disponibles et présentant un gisement non négligeable). Parmi les ressources choisies, les drêches de cassis ont fait l'objet d'une investigation plus approfondie. Dans le but d'étudier la réactivité d'un tel type de biomasse et de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors d'une liquéfaction hydrothermale, l'utilisation de molécules modèles est une approche intéressante, le chapitre bibliographique précédant celui-ci ayant également montré que les chemins réactionnels et les cinétiques prenant place dans un procédé de liquéfaction de biomasse sont assez méconnus, particulièrement en ce qui concerne la transformation de la lignine.

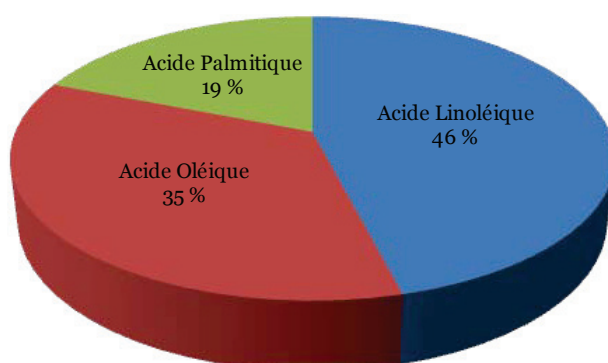
Différentes analyses permettant de connaître la composition des drêches, notamment les teneurs en lipides, fibres, protéines, éléments organiques et inorganiques ainsi que les types de molécules présentes dans ce type de biomasse ont été effectuées au CEA (cf. **Figure 2.1, 2.2 et 2.3**).



**Figure 2.1** Composition globale de la matière sèche contenue dans les drêches de cassis <sup>1</sup>.



**Figure 2.2** Composition des fibres de drêches de cassis <sup>1</sup>.



**Figure 2.3** Composition des lipides de drêches de cassis <sup>1</sup>.

De ces analyses, il apparait que les drêches de cassis, tout comme plus généralement la biomasse lignocellulosique, sont principalement composés de fibres. Selon les méthodes d'analyse, la teneur en fibres peut atteindre 62 % du total. Au sein de cette catégorie, la lignine est le composé le plus présent représentant à lui seul plus de la moitié des fibres présentes dans les drêches.

Les tableaux qui suivent présentent premièrement les différentes familles de composés présentes dans la matière sèche d'une biomasse lignocellulosique ainsi que les composés constituant ces familles et les composés modèles relatifs à ces constituants.

Le deuxième tableau traite de la disponibilité de ces produits et fait également mention des principales méthodes d'analyse de ces composés, la dernière colonne faisant état du nombre de références bibliographiques relatives à chacun de ces composés.

**Tableau 2.1** Récapitulatif des données concernant la composition de la matière sèche dans la biomasse.

| Matière sèche         | Famille                 | Composés constitutifs                                   | Composés modèles                             |
|-----------------------|-------------------------|---|--|
| Fibres                | Cellulose               | Glucose   | Glucose                                      |
|                       | Hémicellulose           | Xylose-Arabinose-Mannose-Galactose                      | Glucose                                      |
|                       | Lignine                 | Alcools -Sinapylique<br>-Coniférylique<br>-Coumarylique | Eugénol<br>Guaiacol                          |
| Glucides assimilables | Sucres simples          | Glucose   | Glucose                                      |
| Protéines             | Chaînes polypeptidiques | Acides aminés   | Glycine<br>Proline<br>Acide glutamique       |
| Lipides               | Triglycérides           | Acides -Linoléique<br>-Oléique<br>-Stéarique            | Acides -Linoléique<br>-Oléique<br>-Stéarique |

**Tableau 2.2** Récapitulatif de la disponibilité, des méthodes d'analyse et de la bibliométrie des différents composés constitutifs de la biomasse.

| Composés constitutifs                                      | Disponibilité | Composés modèles                                | Méthodes d'analyse | Nombre de références Web Of Science (*) |
|--|---------------|---|--------------------|---|
| Glucose  | oui           | Glucose   | HPLC<br>LC-MS      | 50                                      |
| Xylose-<br>Arabinose-<br>Mannose-<br>Galactose             | oui           | Glucose   | HPLC<br>LC-MS      | 1393                                    |
| Alcools<br>-Sinapylique<br>-Coniférylique<br>-Coumarylique | non           | Guaiacol<br>Eugénol                             | GC-MS              | 2<br>31                                 |
| Acides Aminés  | oui           | Glycine<br>Proline<br>Acide<br>glutamique       | RMN/HPLC<br>LC-MS  | 0<br>51                                 |
| Acides<br>-Linoléique<br>-Oléique<br>-Stéarique            | oui           | Acides<br>-Linoléique<br>-Oléique<br>-Stéarique | GC-MS              | 3<br>18                                 |

(\*) La première ligne de chaque case de cette colonne correspond à une recherche « web of science » :

- « nom du composé » AND « hydrothermal liquefaction ».

La deuxième ligne correspond à la recherche :

- « nom du composé » AND « hydrothermal ».

En résumé, il ressort de ces données que la transformation du glucose issu de la cellulose de l'hémicellulose ou des glucides assimilables en milieu hydrothermal a été beaucoup plus étudiée que la transformation des composés issus de la lignine alors même qu'au sein des fibres de biomasse, la lignine est l'espèce la plus présente. De plus, l'analyse quantitative de sucres nécessite des techniques d'analyse comprenant une HPLC avec détecteur réfractométrique, système qui n'était pas disponible au laboratoire dès le démarrage du projet.

Le comportement des protéines et des acides aminés en milieu hydrothermal a quant à lui été très peu étudié. Des tests préliminaires ont donc été effectués sur ces molécules au laboratoire mais les possibilités d'analyse au sein de l'équipe de recherche n'ont pas permis d'effectuer une étude cinétique sur ces composés qui, par ailleurs, n'ont pu être identifiés par GC-MS.

Le choix des molécules modèles pour cette étude s'oriente donc sur les constituants de la lignine, ceux-ci ayant peu été étudiés et étant analysables par nos méthodes d'analyses. Cependant, les éléments constitutifs de la lignine (alcools coumarylique, sinpalylique et coniférylique) ne sont pas disponibles dans le commerce ou alors en quantités très faibles et à des prix prohibitifs (entre 500 et 2000 euros/g). Dès lors, un choix de molécule structurellement proche de ces trois alcools s'impose et dans ce chapitre le choix de l'eugénol comme molécule modèle de ces alcools sera justifié dans la section 2.2.3.

Différentes molécules modèles représentant les liaisons présentes dans la lignine ont également été choisies pour étudier les réactions de dépolymérisation de cette macromolécule. Les choix concernant ces molécules modèles seront justifiés dans la section 2.2.2.

Enfin, les lipides présents dans la biomasse sont intéressants car leur structure chimique peut conduire facilement à des composés de type carburants, ils ont également peu été étudiés en milieu hydrothermal. De plus, l'analyse par GC-MS de ces composés ainsi que des composés de dégradation est possible. Le choix de l'acide linoléique comme molécule modèle d'acide gras sera discuté dans la section 2.2.4.



---

## 2.2 Choix des molécules modèles

---

### 2.2.1 Introduction

La complexité structurelle de la lignine couplée à la diversité des compositions existantes pour différentes lignines peut conduire à mener des études utilisant des molécules modèles plus simples, présentant une masse moléculaire moins importante permettant l'analyse quantitative pour mener des études de valorisation de la lignine.

L'utilisation de ces molécules modèles présente des avantages pour étudier les différents phénomènes en présence lors d'un procédé de conversion de la lignine.

Le choix des molécules modèles est donc important et doit satisfaire plusieurs conditions.

-La première condition est d'avoir dans les molécules choisies des liaisons caractéristiques de celles qui existent entre les différents monomères de lignine. En effet, il est indispensable de pouvoir étudier leur réactivité pour des réactions de clivage dans le but de savoir quels types de liaisons sont les moins réactives et freinent donc la dépolymérisation de la lignine et, de fait, sa valorisation.

-Une deuxième condition se pose également : choisir un type de molécule proche des composés formés par dégradation de la lignine après dépolymérisation.

Il est important de noter que deux types d'approches existent pour la valorisation des produits formés par dépolymérisation de la lignine en vue d'obtenir des bio-huiles.

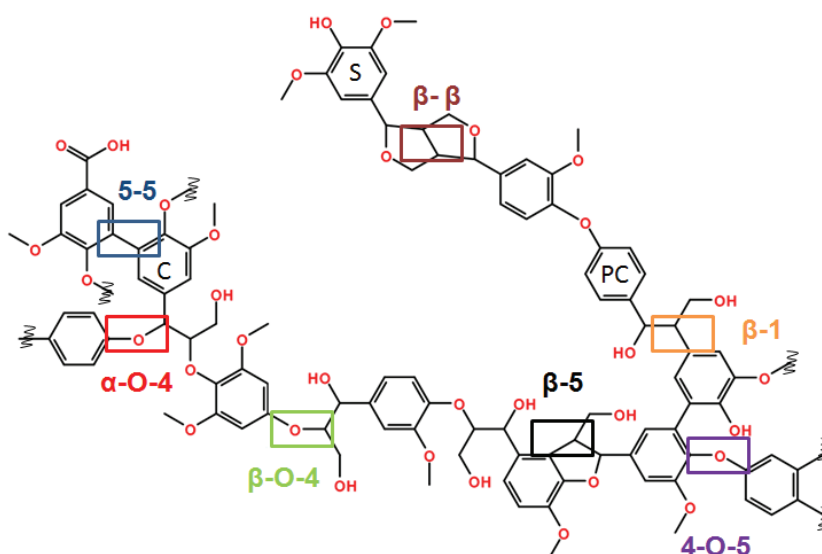
La première approche, la plus courante, consiste à valoriser ces produits de dépolymérisation lors d'un deuxième procédé généralement dans des conditions de traitement plus sévères pour produire des composés désoxygénés et augmenter leur teneur en hydrogène.

La deuxième approche, choisie pour cette étude, consiste à essayer de valoriser au mieux les molécules de dégradation primaire lors

du procédé hydrothermal, ce qui permet d'éviter des coûts énergétiques importants de par les pertes engendrées par l'emploi de plusieurs procédés distincts. Dans cette approche, l'emploi de catalyseurs et/ou de co-solvants adéquats pour valoriser les molécules obtenues après dépolymérisation au sein du procédé hydrothermal peut s'avérer utile.

-La troisième condition doit être de choisir des molécules modèles pouvant être analysées quantitativement, ainsi que leurs produits de transformation. La complexité structurale de la lignine et la variété de ses produits de dégradation ne permettant pas d'avoir accès à une analyse détaillée des produits de départ ainsi que des produits formés, les molécules modèles devront pouvoir palier à ce manque d'information. La présence de liaisons caractéristiques et de groupements tels que les C-OH et les C-OMe aromatiques dans une molécule modèle permettra donc d'étudier séparément les différents chemins de dégradation de la lignine dans les conditions réactionnelles utilisées, les performances catalytiques sur les réactions de transformations de ces groupements ainsi que les différents clivages de liaisons qui pourront donc être étudiées précisément.

### 2.2.2 Etude des cassures de liaisons caractéristiques dans la lignine, choix des molécules modèles



**Figure 2.4** Structure de la lignine avec ses unités constitutives et ses principaux types de liaisons.

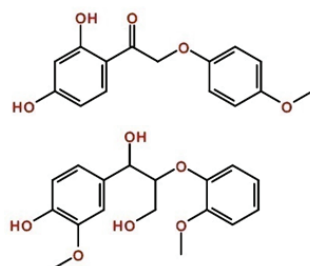
La **Figure 2.4** montre un exemple de structure de lignine avec ses principaux types de liaisons, les monomères constitutifs sont notés S, C et PC respectivement pour alcools sinapylique, coumarylique et para-coumarylique.

**Tableau 2.3** Principaux types de liaisons dans de la lignine issue du bois tendre <sup>2,3,4</sup>.

| Type de liaison                          | Pourcentage du total des liaisons (%) |
|--|---------------------------------------|
| $\beta$ -O-4                             | 45-50                                 |
| 5-5, $\beta$ -5, $\beta$ -1, $\alpha$ -1 | 35-45                                 |
| $\alpha$ -O-4                            | 6-8                                   |
| 4-O-5                                    | 4-8                                   |
| $\beta$ - $\beta$                        | 3                                     |

#### 2.2.2.1 $\beta$ -O-4

Le type de liaison le plus abondant dans la lignine est le type  $\beta$ -O-4. La liaison éther est assez facilement clivée et généralement, ce clivage constitue le chemin principal de dépolymérisation de la lignine. La fragmentation de cette liaison conduit à des molécules phénoliques généralement solubles dans l'eau ressemblant aux alcools p-coumarylique, sinapylique ou coniférylique.



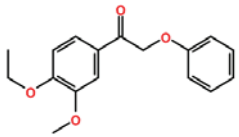
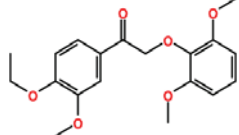
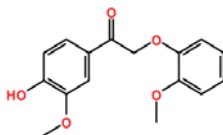
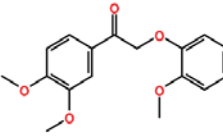
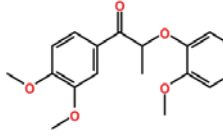
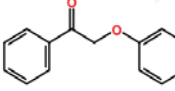
**Figure 2.5** Exemple de deux dimères présentant une liaison de type  $\beta$ -O-4 retenus pour études réactionnelles.

Le 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)éthanone en haut et le guaiacylglycérol-beta-guaiacyl éther en bas.

La **Figure 2.5** présente les molécules retenues pour effectuer les tests relatifs aux clivages de liaisons bêta-o-4. Le guaiacylglycérol-beta-guaiacyl éther a déjà été étudié comme modèle de lignine dans des études de valorisation de la biomasse <sup>5-11</sup>.

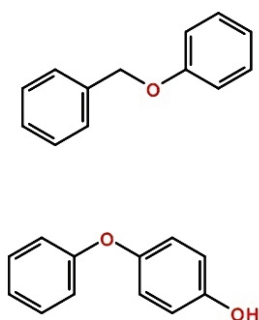
De plus, des molécules structurellement très proches du 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)éthanone ont également été étudiées dans la littérature, les principales molécules relatives à ces études sont présentés dans le **Tableau 2.4**.

**Tableau 2.4** Exemples de composés dimériques présentant une liaison  $\beta$ -O-4 étudiés dans la littérature.

|   |         |
|---|---------|
|   | 7.      |
|  | 7.      |
|  | 12, 10. |
|  | 13.     |
|  | 13, 6.  |
|  | 14.     |

2.2.2.2  $\alpha$ -O-4 et 4-O-5

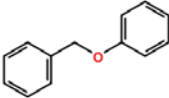
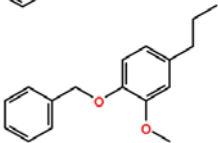
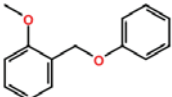
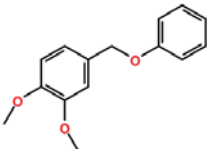
Des études sur des molécules modèles contenant des liaisons de type  $\alpha$ -O-4 et 4-O-5 ont été effectuées, ces deux types de liaisons sont généralement plus réfractaires à un clivage que le type  $\beta$ -O-4 mais comme dans le cas d'une liaison de type  $\beta$ -O-4 une cassure de la liaison éther est parfois observée et aboutit à la formation de phénols substitués. Des produits comme le benzène ou le toluène peuvent également être obtenus par cassure de ces liaisons. Ces molécules peuvent donc théoriquement être réduites pour former du cyclohexane ou du méthylcyclohexane respectivement.



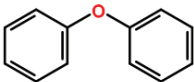
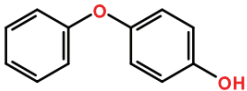
**Figure 2.6** Exemples de deux dimères présentant deux liaisons caractéristiques, en haut  $\alpha$ -O-4 et en bas 4-O-5 retenus pour l'étude.

Le benzylphényléther en haut et le 4-phénoxyphénol en bas.

**Tableau 2.5** Exemples de composés dimériques présentant une liaison  $\alpha$ -O-4 étudiés dans la littérature.

|   |                        |
|---|------------------------|
|  | 12, 6, 15, 16, 17, 18. |
|  | 19.                    |
|  | 12.                    |
|  | 12.                    |

**Tableau 2.6** Exemples de composés dimériques présentant une liaison 4-O-5 étudiés dans la littérature.

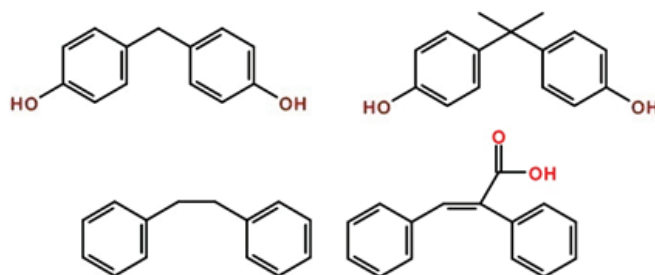
|   |                        |
|---|------------------------|
|  | 12, 6, 16, 20, 21, 22. |
|  | 10, 16, 18, 23.        |

### 2.2.2.3 Liaisons carbone-carbone

Les liaisons carbone-carbone dans la lignine comptent parmi les plus difficiles à casser, et la plupart tendent à résister à des procédés de dégradation. Le développement de catalyseurs capables d'améliorer ces cassures de liaison reste encore de nos jours un défi

important. Des liaisons carbone-carbone sont présentes dans la lignine à l'état naturel mais de nouvelles liaisons de ce type peuvent se former durant l'étape de prétraitement de la lignine et notamment par des réactions de repolymérisation. Des composés modèles de ces liaisons sont généralement des dimères comprenant deux noyaux aromatiques avec différents groupements phénoliques et/ou méthyloxyliques.

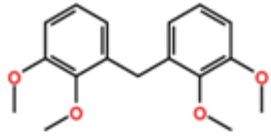
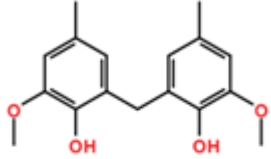
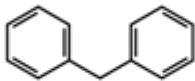
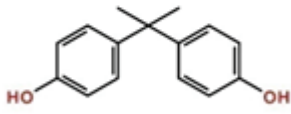
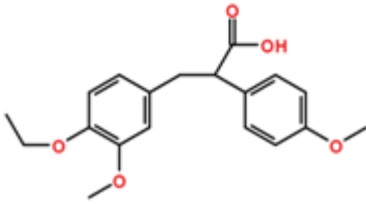
Les transformations sur des composés modèles avec des liaisons de type  $\beta$ -1 ou  $\alpha$ -1 mettent généralement en jeu des réactions sur les noyaux aromatiques et des réactions d'oxydation du groupement hydroxyde pour former des composés de type quinone, mais parfois, des réactions conduisant à la fragmentation du dimère par clivage des liaisons carbone-carbone ont aussi été reportées <sup>24</sup>.



**Figure 2.7** Quatre dimères présentant en haut une liaison  $\alpha$ -1 avec des substituants différents et en bas une  $\beta$ -1 sans fonction sur la chaîne à gauche et avec à droite.

Le bisphénol F et bisphénol A en haut, le bibenzyle et l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique en bas.

**Tableau 2.7** Exemples de composés dimériques présentant une liaison  $\alpha$ -1 étudiés dans la littérature.

|   |                    |
|---|--------------------|
|    | 25, 26, 27, 28, 8. |
|    | 8.                 |
|    | 16, 20.            |
|    | 29                 |
|  | 30                 |

### 2.2.3 L'eugénol : étude de transformation d'un monomère de lignine en conditions hydrothermales.

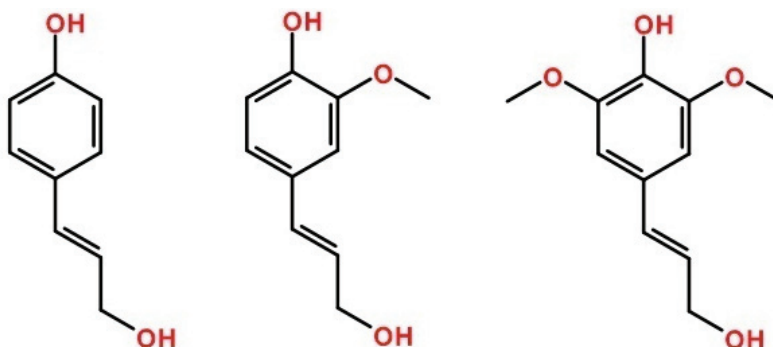
Le clivage des différentes liaisons présentes dans un polymère de lignine conduit à la formation de molécules proches de l'acide p-coumarique, coniférylique et sinapylique. Beaucoup d'études se sont donc intéressées à la conversion de molécules modèles représentant ces trois molécules.

La conversion de ces monomères de lignine peut impliquer différents chemins réactionnels comme des réactions d'oxydation, d'alkylation, de réduction ou d'hydrogénation. Des réactions de



repolymérisation sont également parfois observées mais celles-ci doivent être évitées car elles ne contribuent pas à la valorisation de ces monomères.

Un grand nombre de molécules modèles ont donc été utilisées dans la littérature dans le but d'étudier les différentes réactions pouvant conduire à une valorisation de ces monomères de lignine.



**Figure 2.8** Les trois monomères de lignine communément identifiés ; dans l'ordre : alcool paracoumarylique, coniférylique et sinapylique.

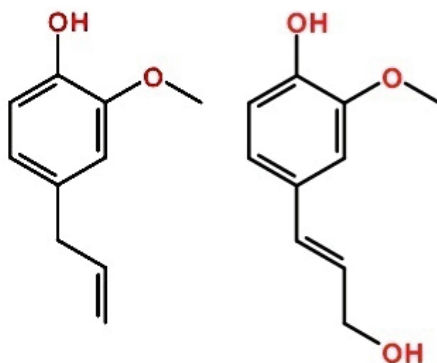
Les constats pour déterminer les critères de sélection à retenir afin de modéliser le comportement en milieu hydrothermal d'un monomère de lignine ont donc été les suivants :

(1) les trois monomères de lignine ne sont disponibles dans le commerce qu'en quantité très faible et à un coût très prohibitif, il n'est donc pas possible de baser une étude cinétique sur la transformation des monomères de lignine en prenant comme modèle directement ces molécules.

(2) Des molécules aux structures chimiques proches de ces monomères sont disponibles dans le commerce et à des prix plus accessibles.

(3) Les principales fonctions chimiques présentes dans les trois monomères de lignine doivent également être présentes dans les molécules modèles. La molécule à choisir doit donc être un composé phénolique, présentant une fonction méthoxyle en alpha du phénol et une chaîne à trois carbones présentant une insaturation.

En prenant ces critères en compte, le choix se dirige vers l'eugénol qui répond à toutes les conditions définies ci-dessus.



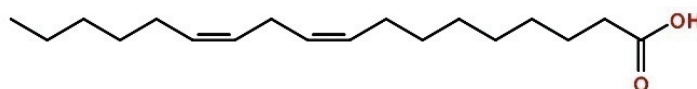
**Figure 2.9** Molécule d'eugénol représentant un monomère de lignine à gauche et molécule d'alcool coniférylique à droite.

La différence entre l'alcool coniférylique et l'eugénol réside dans le fait que l'eugénol présente une chaîne propylique qui, dans le cas de l'alcool coniférylique, se termine par une fonction alcool ; l'insaturation se trouve en position terminale dans l'eugénol alors qu'elle est en milieu de chaîne dans l'alcool coniférylique.

Certaines études montrent que l'eugénol est aussi un produit de dégradation de la lignine <sup>3,17,21,31-34</sup>, il est donc intéressant de voir quelles transformations cette molécule peut subir en conditions hydrothermales catalytiques ; elle a d'ailleurs déjà été étudiée comme modèle d'un monomère de lignine <sup>35-39</sup>.

#### 2.2.4 L'acide linoléique : hydrogénation et décarboxylation pour la production d'alcane

La lignine et les composés lignocellulosiques ne sont pas les seuls constituants valorisables de la biomasse. Par exemple, les protéines et les lipides sont des composés organiques faisant partie intégrante de cette biomasse. Parmi ces composés non lignocellulosiques, les lipides sont particulièrement intéressants car ils présentent une structure chimique proche des bio-carburants et peuvent donc en théorie être facilement convertis pour être utilisés dans les infrastructures déjà développées et existantes.



**Figure 2.10** Molécule d'acide linoléique.

Les lipides sont souvent présents sous forme de triglycérides dans la biomasse, ces triglycérides peuvent s'hydrolyser et forment du glycérol et des acides gras (cf chapitre 1 : bibliographie).

Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés, la longueur de leurs chaînes carbonées est variable mais l'acide C<sub>18</sub> est très présent au sein de cette classe de molécule <sup>40</sup>. Pour ces raisons, l'acide linoléique (**Figure 2.10**) a été choisi comme molécule modèle de la transformation des acides gras car il présente plusieurs insaturations.

L'effet d'un procédé hydrothermal en présence de catalyseur sur l'hydrogénation et la décarboxylation de cet acide sera donc étudié dans l'optique de produire des alcanes.

## 2.3 Conclusion

Après une analyse de la bibliographie portant sur la liquéfaction hydrothermale de biomasse, il ressort que la transformation de la lignine a peu été étudiée dans ces conditions.

Le comportement des acides gras présents dans la biomasse le plus souvent sous forme de triglycérides a également été peu étudié malgré leurs structures chimiques proches des carburants.

Différentes molécules modèles de biomasse lignocellulosique ont été choisies pour leurs propriétés chimiques satisfaisantes à l'égard des problématiques à étudier. Il s'agit de molécules représentatives de diverses liaisons liant les monomères de lignine entre eux et de la molécule d'eugénol chimiquement très proche d'un monomère de lignine. Enfin, l'acide linoléique, modélisant les lipides présents dans la biomasse, a été choisi afin de voir si les conditions hydrothermales permettent une transformation de ce type de molécule ; l'effet de l'ajout de catalyseurs hétérogènes sur ces molécules modèles doit également être étudié.

Le chapitre suivant présentera les différents dispositifs, protocoles opératoires et analytiques mis en place pour conduire les tests.

Les protocoles de synthèse des différents catalyseurs y seront également détaillés puis le choix et les caractérisations de ces catalyseurs seront explicités dans le **Chapitre 4**.

---

## Références

1. Déniel, M. Analyse de la composition de drêches de cassis pour le choix de molécules modèles. Rapport CEA. (2014).
2. Ris, V. I. A. K., Ia, Z. H. X., Un, Y. U. S. & Alus, E. R. P. Abundance and Reactivity of Dibenzodioxocins in Softwood Lignin. *Journal of agricultural and food chemistry* **50**, 658–666 (2002).
3. Froass, P. M., Ragauskas, A. J. & Jiang, J. Chemical structure of residual lignin from kraft pulp. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **16**, 347–365 (1996).
4. Kukkola, E. M. *et al.* The dibenzodioxocin lignin substructure is abundant in the inner part of the secondary wall in Norway spruce and silver birch xylem. *Planta* **218**, 497–500 (2004).
5. Ehara, K. Saka, S. Kawamoto, H. Characterization of the lignin-derived products from wood as treated in supercritical water. *J. Wood. Sci.* **48**, 320–325 (2002).
6. Amen-chen, C., Pakdel, H. & Roy, C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass review. *Bioresource & Biotechnology* **79**, (2001).
7. Crestini, C. & Maurizio, D. Singlet Oxygen in the Photodegradation of Lignin Models. *Tetrahedron* **4020**, 7877–7888 (1997).
8. Crestini, C., Pastorini, A. & Tagliatesta, P. Metalloporphyrins immobilized on montmorillonite as biomimetic catalysts in the oxidation of lignin model compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **208**, 195–202 (2004).
9. Canevali, C. *et al.* Oxidative degradation of monomeric and dimeric phenylpropanoids: reactivity and mechanistic investigation. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 3007–3014 (2002).doi:10.1039/b203386k
10. Cyr, A. *et al.* Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **78**, 307–315 (2000).
11. Dicosimo, R. & Szabo, H. Oxidation of Lignin Model Compounds Using Single-Electron-Transfer Catalysts. *J. Org. Chem.* **53**, 1673–1679 (1988).

12. Mahdavi, B. *et al.* Electrocatalytic hydrogenolysis of lignin model dimers at Raney nickel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **27**, 605–611 (1997).
13. Pardini, V. L. & Vargas, R. Anodic Cleavage of Lignin Model Dimers in Methanol. *Tetrahedron* **48**, 1221–1228 (1992).
14. Dorrestijn, E., Laarhoven, L. J. J., Arends, I. W. C. E. & Mulder, P. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **54**, 153–192 (2000).
15. Britt, P. F., Buchanan, A. C., Cooney, M. J. & Martineau, D. R. Flash Vacuum Pyrolysis of Methoxy-Substituted Lignin Model Compounds. *J. Org. Chem.* **65**, 1376–1389 (2008).
16. Koyama, M. Hydrocracking of lignin-related model dimers. *Bioresource Technology* **44**, 209–215 (1993).
17. Binder, J. B., Gray, M. J., White, J. F., Zhang, Z. C. & Holladay, J. E. Reactions of lignin model compounds in ionic liquids. *Biomass and Bioenergy* **33**, 1122–1130 (2009).
18. Park, H. W. *et al.* Catalytic Decomposition of Lignin Model Compounds to Aromatics over Acidic Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **17**, 119–131 (2013).
19. Yan, N. *et al.* Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem* **1**, 626–9 (2008).
20. Miller, J. ., Evans, L., Littlewolf, a & Trudell, D. . Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents. *Fuel* **78**, 1363–1366 (1999).
21. Petrocelli, P. & Klein, M. T. Chemical Modeling Analysis of the Yields of Single-Ring Phenolics from Lignin Liquefaction. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **24**, 635–641 (1985).
22. Shabtai, J. Catalytic Functionalities of Supported Sulfides. *Journal of Catalysis* **423**, 413–423 (1987).
23. Dabo, P., Cyr, A., Lessard, J., Brossard, L. & Ménard, H. Electrocatalytic hydrogenation of 4-phenoxyphenol on active powders highly dispersed in a reticulated vitreous carbon electrode. *Can. J. Chem.* **77**, 1225–1229 (1999).
24. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. a, Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews* **110**, 3552–99 (2010).

25. Fasching, M., Schröder, P., Wollboldt, R. P., Weber, H. K. & Sixta, H. A new and facile method for isolation of lignin from wood based on complete wood dissolution. *Holzforschung* **62**, 15–23 (2008).
26. Crestini, C., Caponi, M. C., Argyropoulos, D. S. & Saladino, R. Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & medicinal chemistry* **14**, 5292–302 (2006).
27. Crestini, C., Pro, P., Neri, V. & Saladino, R. Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & medicinal chemistry* **13**, 2569–78 (2005).
28. Crestini, C., Saladino, R. & Boschi, T. Biomimetic Degradation of Lignin and Lignin Model Compounds by Synthetic Anionic and Cationic Water Soluble Manganese and Iron Porphyrins. *Bioorganic & medicinal chemistry* **7**, 1897–1905 (1999).
29. Hunter, S. E. & Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of p-Isopropenylphenol Synthesis via Hydrothermal Cleavage of Bisphenol A. *J. Org. Chem.* **69**, 4724–4731 (2004).
30. Gold, M. H., Enoki, A., Morgan, M. A., Mayfield, M. B. & Tanaka, H. Degradation of the  $\gamma$ -Carboxyl-Containing Diarylpropane Lignin Methoxyphenyl ) Propionic Acid by the Basidiomycete Phanerochaete chrysosporium. *Applied and Environmental Microbiology* **47**, 597–600 (1984).
31. Herrmann, W. A., Weskamp, T., Zoller, J. P. & Fischer, R. W. Methyltrioxorhenium: oxidative cleavage of CC-double bonds and its application in a highly efficient synthesis of vanillin from biological waste. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **153**, 49–52 (2000).
32. Barnes, W., Corden, B. B. & Drago, R. S. Novel cobalt catalyzed oxidative cleavage of a carbon-carbon double bond. *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2451–2453 (1986).
33. Tarabanko, V. E., Petukhov, D. V & Selyutin, G. E. New Mechanism for the Catalytic Oxidation of Lignin to Vanillin. *Kinetics and Catalysis* **45**, 603–611 (2004).
34. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X. & Lercher, J. A. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angewandte Chemie* **121**, 4047–4050 (2009).
35. Zhang, C. *et al.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol: Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances. *Catalysis Today* **4**, 1–8 (2014).

36. Ruzicka V. et al. Isomerization of eugenol to isoeugenol. *Reaction kinetics and catalysis letters* **33**, 471–476 (1987).
37. Jinesh, C. M., Antonyraj, C. a. & Kannan, S. Isomerization of eugenol and alkenyl aromatics of perfumery interest over Ni-containing layered double hydroxides as solid base catalysts. *Catalysis Today* **141**, 176–181 (2009).
38. Li, X. *et al.* Influence of crystal size of HZSM-5 on hydrodeoxygenation of eugenol in aqueous phase. *Catalysis Communications* **56**, 123–127 (2014).
39. Besse, X., Schuurman, Y. & Guilhaume, N. Hydrothermal conversion of lignin model compound eugenol. *Catalysis Today* (2015).doi:10.1016/j.cattod.2014.12.010
40. Fu, J., Lu, X. & Savage, P. E. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *ChemSusChem* **4**, 481–6 (2011).





## Chapitre 3

Dispositifs  
expérimentaux,  
techniques et  
procédures d'analyse,  
protocoles opératoires.

**CHAPITRE 3 ..... 89**

**DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX, TECHNIQUES ET PROCEDURES  
D'ANALYSE, PROTOCOLES OPERATOIRES..... 89**

|   |     |
|---|-----|
| 3.1 Introduction.....   | 91  |
| 3.2 Système de traitement hydrothermal.....   | 91  |
| 3.3 Techniques et procédures d'analyse .....  | 97  |
| 3.3.1 Analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à<br>un spectromètre de masse ..... | 98  |
| 3.3.2 Analyses des tests sur l'eugénol.....   | 98  |
| 3.3.3 Analyses des tests sur les dimères.....   | 99  |
| 3.3.4 Analyses des tests sur l'acide linoléique.....  | 100 |
| 3.4 Synthèse, vieillissement et dispositifs de caractérisation des catalyseurs .....                            | 101 |
| 3.4.1 Synthèse des catalyseurs utilisés.....  | 101 |
| 3.4.2 Vieillissement hydrothermal des catalyseurs .....   | 103 |
| 3.4.3 Dispositifs de caractérisation des catalyseurs .....  | 103 |
| 3.4.3.1 Analyses élémentaires des catalyseurs et des surnageants.....   | 103 |
| 3.4.3.2 Mesure de surface spécifique .....  | 104 |
| 3.4.3.3 Chimisorption.....  | 104 |
| 3.4.3.4 Diffraction Rayons X .....  | 104 |
| 3.4.3.5 Microscopie électronique en transmission.....   | 105 |
| 3.5 Méthode de modélisation.....  | 105 |

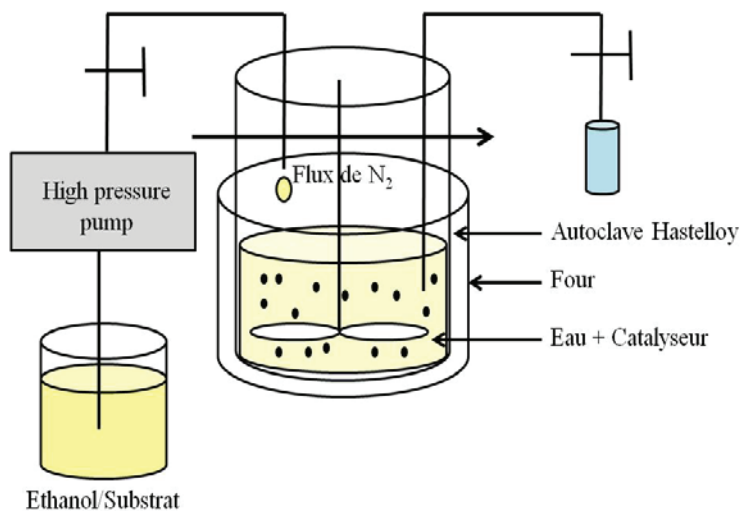
### 3.1 Introduction

L'un des principaux objectifs de ce travail de thèse fut de développer un dispositif expérimental permettant de suivre les transformations chimiques subies par des espèces représentatives de modèles de biomasse présentes dans un autoclave chauffé et sous haute pression.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes, stables en conditions hydrothermales, ajoutés aux différents mélanges de molécules modèles a été étudiée afin d'investiguer l'effet de ces catalyseurs sur les cinétiques ainsi que sur les sélectivités des réactions.

Après avoir fait une description du dispositif expérimental mis en place au laboratoire, les techniques d'analyses utilisées ainsi que les protocoles opératoires appliqués seront détaillés.

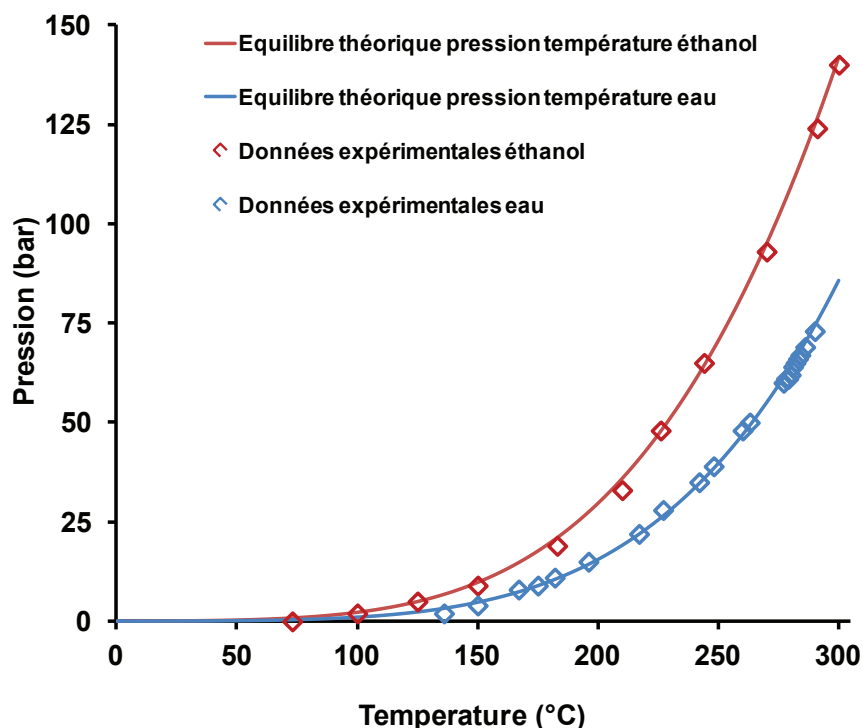
### 3.2 Système de traitement hydrothermal



**Figure 3.1** Schéma du réacteur utilisé pour conduire les réactions.

Le système utilisé durant ce travail de doctorat comprend un autoclave en Hastelloy (Parr) de 250 mL équipé de vannes haute pression également en hastelloy permettant de collecter et d'introduire

des liquides ou des gaz en cours de manipulation. La pression appliquée est la pression autogène du liquide présent dans l'autoclave à la température correspondante, la **Figure 3.2** montre la corrélation entre les équilibres théoriques pression/température pour l'eau et l'éthanol et les données observées quand l'autoclave est chargé avec chacun de ces solvants.



**Figure 3.2** Pression de vapeur saturante de l'eau et de l'éthanol, comparaison théorie/expérimentation.

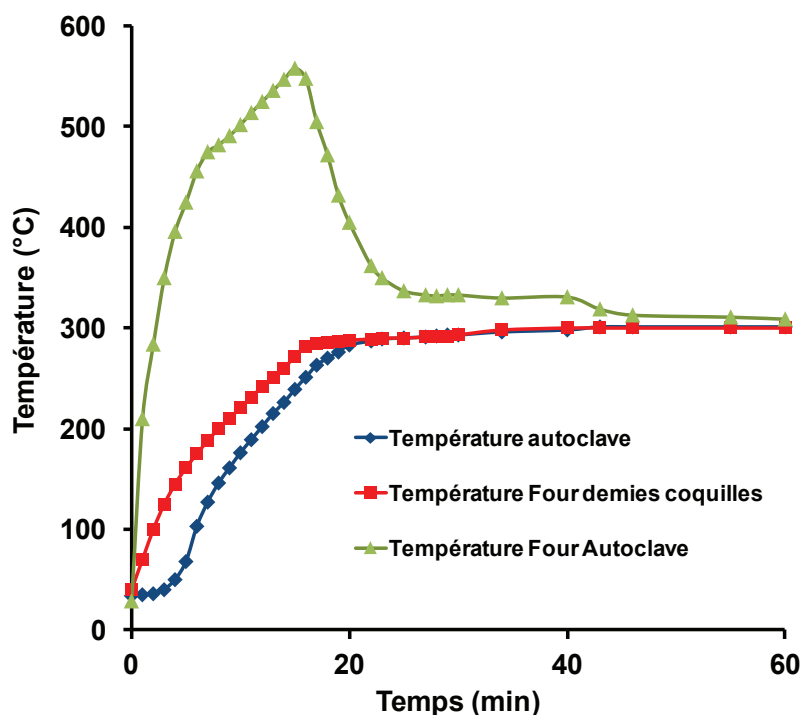
Lors d'une expérience type, l'installation mise en place durant ce travail afin de conduire les expérimentations en milieu hydrothermal peut être décrite comme un procédé en 8 étapes principales :

- *Chargement et fermeture de l'autoclave* : des quantités précisément connues d'eau et de catalyseur sont introduites dans l'autoclave, ce dernier est ensuite fermé. L'étanchéité entre la partie basse (réacteur) et la partie haute (système de vannes d'introduction solide/liquide/gaz et de collecte d'échantillons liquides et gazeux, agitateur à pales, doigt de gant) et assurée par un joint en graphite. Ce

joint est compressé par un système de demi-coquilles qui, une fois installées, enserrant la partie basse et la partie haute de l'autoclave. Ces demi-coquilles sont munies de boulons serrés à l'aide d'une clé dynamométrique réglée à 40 torques afin d'assurer un serrage homogène sur l'ensemble du système. Deux colliers chauffants reliés à un boîtier de régulation sont ensuite installés, l'un entoure les deux demi-coquilles tandis que l'autre entoure la partie basse du réacteur. L'ensemble du montage est ensuite isolé thermiquement grâce à des plaques de laine de quartz.

- *Balayage à l'azote de l'intérieur du réacteur* : l'autoclave est connecté à une bouteille d'azote via une vanne qui comprend à une extrémité un tube plongeant dans le liquide, un débit de 20 mL/min est ensuite appliqué pendant 10 minutes, une autre vanne de l'autoclave reliée à un évent est ouverte durant toute cette étape assurant un balayage permettant d'éliminer l'oxygène dissous dans l'eau et l'air contenu dans la partie supérieure de l'autoclave. A la fin de cette étape le flux d'azote est stoppé et les vannes fermées.

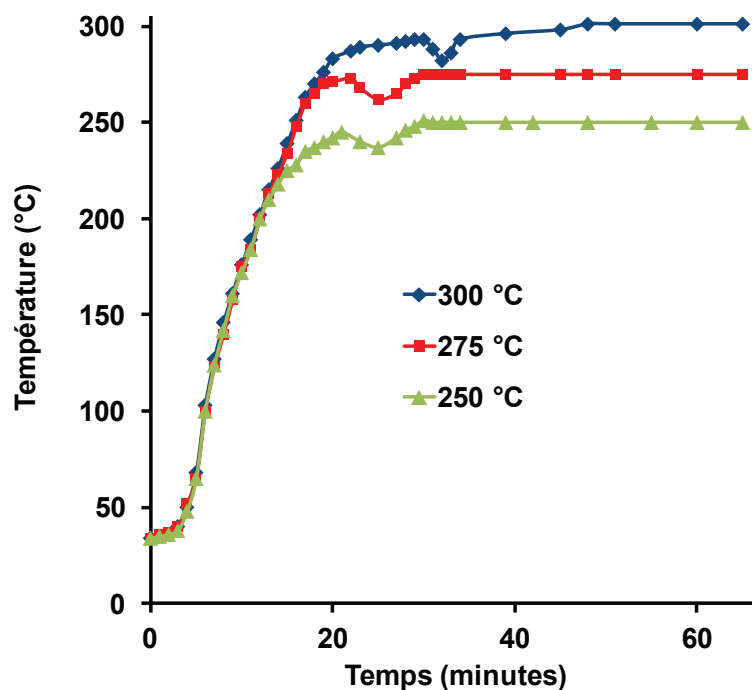
- *Démarrage du chauffage* : Les deux colliers chauffants sont mis en marche, la régulation de température se fait par le thermocouple placé dans le doigt de gant plongeant dans l'autoclave, la montée en température jusqu'à la température de palier dure 30 minutes. Les paramètres PID ont été réglés préalablement avec un autoclave rempli d'un mélange eau/éthanol. Les profils de chauffe des deux colliers chauffants ainsi que celui du thermocouple contenu dans le doigt de gant sont donnés dans la **Figure 3.3**. La température de solution à l'intérieur de la cuve (courbe bleue) atteint 300 °C en environ 20 minutes, cette température étant ensuite régulée et stable à la température de consigne ( $\Delta T = \pm 2$  °C).



**Figure 3.3** Profils de température des colliers chauffants et de la température interne à l'autoclave au cours du temps.

- *Injection du mélange dans l'autoclave* : Une fois le palier atteint, un mélange contenant la/les molécule(s) modèle(s) dissous dans l'éthanol est injecté dans l'autoclave en utilisant une pompe HPLC préparative haute pression (débits jusqu'à 100 mL/min sous 275 bars) amorcée avec le mélange à injecter relié à la vanne d'injection liquide. Le temps d'injection est fixé à deux minutes et le volume total de liquide chargé dans l'autoclave est toujours égal à 150 mL. Un système d'agitation de la phase liquide via un agitateur à pales est mis en marche peu avant la fin de l'injection. La vitesse d'agitation est fixe pour un test et varie entre 300 et 600 tours/minutes selon le test. A la fin de l'injection la vanne est fermée et le temps initial de réaction est fixé. Le volume total contenu dans l'autoclave peut être vérifié par lecture de la pression autogène du mélange comparée à la pression autogène d'un mélange de composition similaire chargé sans injection à température égale.

L'injection du mélange de molécule modèle dans l'éthanol initialement à température ambiante dans l'autoclave chauffé provoque une légère baisse de température dans les premières minutes comme le montre la **Figure 3.4**. Cette baisse de température est rapidement compensée par la régulation pour revenir à la température de palier sans dépassement de celle-ci.



**Figure 3.4** Profils de chauffe à trois températures réactionnelles différentes.

- *Collecte des échantillons* : une fois toutes les espèces présentes dans l'autoclave, des prélèvements sont réalisés périodiquement. La présence d'une vanne reliée à un tube plongeant équipé d'un fritté à son extrémité permet la collecte d'échantillons liquides sans entraîner le catalyseur solide. Le rapport substrat/catalyseur est donc légèrement modifié en cours d'expérimentation impliquant un nombre de prélèvements en cours de test limité. Les échantillons prélevés ont un volume de 1 mL, ils sont collectés dans un flacon en verre plongé dans de l'eau froide afin de



favoriser la condensation du mélange extrait de l'autoclave et ainsi limiter la quantité de solvant qui s'évapore lors d'une collecte. Selon la concentration initiale en réactif, les échantillons sont ensuite analysés purs après simple filtration à l'aide d'une seringue filtrante pour les mélanges les plus dilués ou une dilution est réalisée pour les mélanges les plus concentrés. Le nombre de prélèvements est limité à 15 lors d'un test afin de ne pas prélever plus 10 vol.% du volume total présent initialement dans l'autoclave. Pour cette raison les temps de collection des échantillons ne sont pas nécessairement à intervalles fixes d'une expérience à l'autre mais peuvent varier de façon à mieux décrire l'ensemble du profil réactionnel des substances en présence.

*-Refroidissement de l'ensemble :* en fin de réaction, le système d'agitation et l'alimentation électrique des colliers chauffants sont arrêtés, ces derniers ainsi que la laine de quartz sont ensuite retirés. La partie basse du réacteur est plongée dans l'eau afin d'accélérer son refroidissement. Une fois l'ensemble froid, les vannes d'introduction et collecte de liquides et gaz sont ouvertes afin de s'assurer que l'ensemble est revenu à pression atmosphérique.

*-Ouverture de l'autoclave et récupération du liquide :* les demi-coquilles sont déboulonnées. La partie haute de l'autoclave est ôtée. Le volume de liquide présent dans l'autoclave est mesuré et doit correspondre au volume total de liquide introduit auquel on soustrait le volume de liquide prélevé. Cette mesure permet de s'assurer qu'aucune fuite n'a eu lieu lors de l'expérience.

Une partie du mélange présent dans l'autoclave est collectée à l'aide d'une seringue, cet échantillon est filtré et analysé afin de s'assurer que tous les composés présents dans le mélange sont collectés en cours de réaction.

*-Nettoyage de l'autoclave :* la partie basse de l'autoclave est nettoyée à l'eau, à l'éthanol puis séchée. La partie haute subit le même traitement mais la présence de parties inaccessibles (cœur de vannes, parties de tubes plongeants...) oblige à un protocole de nettoyage plus

contraignant pour éliminer d'une part, les résidus de solvants et de produits formés et d'autre part, des traces de catalyseurs qui, d'un test à l'autre, peuvent s'accumuler dans des volumes morts et fausser les résultats.

L'autoclave est donc chargé avec 150 mL d'éthanol et fermé de manière identique à ce qui a été décrit précédemment, les colliers chauffants sont replacés autour de l'autoclave et ce dernier est chauffé à 250 °C. Les vannes sont ensuite ouvertes tour à tour et le volume de liquide collecté est mesuré. Quand 75 mL de liquide a été prélevé dans l'autoclave, 75 mL d'éthanol est injecté dans l'autoclave via la pompe haute pression. Les échantillons ainsi prélevés sont analysés par GC/MS. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'aucune trace de produits de soit détectée en analyse. L'autoclave peut ensuite être refroidi, ouvert puis séché.

---

### **3.3 Techniques et procédures d'analyse**

Les échantillons sont analysés par GC/MS. Selon la molécule modèle utilisée ainsi que la concentration en cette molécule dans les solutions, différentes méthodes d'analyse ont été mises en place. Les échantillons sont filtrés puis analysés soit purs, soit dilués pour être en phase homogène. L'eau du milieu réactionnel est injectée avec l'ensemble de l'échantillon. Le volume injecté (0,5 µL) est suffisamment faible pour que l'échantillon vaporisé passe en totalité dans l'injecteur malgré la forte expansion volumique de l'eau.

---

### 3.3.1 Analyse des échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

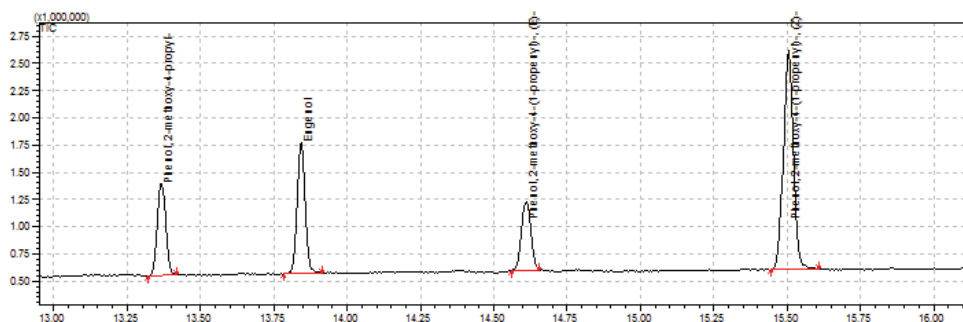
L'appareil utilisé pour les analyses est un GC/MS Shimadzu QP 2010 équipé de deux colonnes capillaires : une ZB-WAX plus (60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) et une ZB-semi-volatiles (60 m x 0.25 mm x 0.25  $\mu$ m) et d'un double passeur d'échantillons AOC-20 i permettant d'injecter les solutions sur la colonne désirée.

---

### 3.3.2 Analyses des tests sur l'eugéno

Une méthode permettant d'obtenir une bonne séparation des produits de réaction a été développée. Des injections de 0.5  $\mu$ L sont effectuées à l'aide d'une seringue de 5  $\mu$ L. La température du four en début d'analyse est de 95 °C pendant 1 minute puis une rampe de température de 15 °C/min est appliquée pour atteindre 250 °C comme température de palier pendant 6 minutes. La température de l'injecteur est de 260 °C, le gaz vecteur utilisé est l'hélium, le contrôle du débit se fait en décidant d'une vitesse linéaire fixée à 25.6 cm/sec, le débit de colonne est alors de 0.95 mL/min. Un facteur de split de 300 est appliqué afin de ne pas saturer le détecteur de masse. La colonne utilisée est la ZB-WAX. La partie spectromètre de masse a une température d'ionisation de 250 °C et une température à l'interface de 260 °C, le détecteur de masse est démarré 6 minutes après l'injection afin de ne pas le saturer en solvant. Toutes les 0.3 seconde, le détecteur balaye les masses depuis 35 jusqu'à 350 m/z. L'analyse se termine après 17 minutes. Un chromatogramme type obtenu lors s'un test sur l'eugéno

peut être observé en **Figure 3.5**.



**Figure 3.5** Chromatogramme d'un échantillon prélevé lors d'un test sur l'eugéol.

### 3.3.3 Analyses des tests sur les dimères.

Deux méthodes permettant d'obtenir une bonne séparation des produits de réaction ont été mises en place.

A l'exception d'un dimère qui a dû être testé en conditions plus diluées que les autres (cf. **Chapitre 6**), la première méthode d'analyse est la suivante. Des injections de 0,5  $\mu\text{L}$  sont effectuées à l'aide d'une seringue de 5  $\mu\text{L}$ . La température du four en début d'analyse est de 45  $^{\circ}\text{C}$  pendant 1 minute puis une rampe de température de 15  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est appliquée pour atteindre 250  $^{\circ}\text{C}$  comme température de palier pendant 10 minutes. La température d'injection est de 260  $^{\circ}\text{C}$ , le gaz vecteur utilisé est l'hélium, le contrôle du débit se fait en décidant d'une vitesse linéaire fixée à 25,6 cm/sec, le débit de colonne est alors de 0,95 mL/min. Un facteur de split de 300 est appliqué afin de ne pas saturer le détecteur de masse. La colonne utilisée est la ZB-WAX. La partie spectromètre de masse a une température d'ionisation de 250  $^{\circ}\text{C}$  et une température à l'interface de 260  $^{\circ}\text{C}$ , le détecteur de masse est démarré 3 minutes après l'injection puis coupé à 5,75 minutes, redémarré à 6,5 minutes afin de couper le détecteur lorsque le solvant atteint la source. Toutes les 0,3 seconde, le détecteur balaye les masses depuis 35 jusqu'à 350 m/z. L'analyse se termine après 21 minutes.

Pour le dimère utilisé très dilué une autre méthode a été utilisée : Des injections de 0.5  $\mu\text{L}$  sont effectuées à l'aide d'une seringue de 5  $\mu\text{L}$ . La température du four en début d'analyse est de 45 °C pendant 1 minute puis une rampe de température de 15 °C/min est appliquée pour atteindre 250 °C comme température de palier pendant 10 minutes. La température d'injection est de 260 °C, le gaz vecteur utilisé est l'hélium, le contrôle du débit se fait en décidant d'une vitesse linéaire fixée à 23.8 cm/sec, le débit de colonne est alors de 1.00 mL/min. L'analyse se fait en mode splitless. La colonne utilisée est la ZB-WAX. La partie spectromètre de masse a une température d'ionisation de 250 °C et une température à l'interface de 260 °C, le détecteur de masse est démarré 3 minutes après l'injection puis coupé à 4 minutes, redémarré à 5.5 minutes afin de couper le détecteur lorsque le solvant atteint la source. Toutes les 0.3 seconde, le détecteur balaye les masses depuis 35 jusqu'à 350 m/z. L'analyse se termine après 16 minutes.

---

#### 3.3.4 Analyses des tests sur l'acide linoléique.

Pour l'acide linoléique, c'est la colonne ZB-semi-volatiles qui a été utilisé pour l'analyse.

Des injections de 0.5  $\mu\text{L}$  sont effectuées à l'aide d'une seringue de 5  $\mu\text{L}$ . La température du four en début d'analyse est de 45 °C pendant 1 minute puis une rampe de température de 10 °C/min est appliquée pour atteindre 250 °C comme température de palier pendant 14 minutes. La température d'injection est de 260 °C, le gaz vecteur utilisé est l'hélium, le contrôle du débit se fait en décidant d'une vitesse linéaire fixée à 25.6 cm/sec, le débit de colonne est alors de 1.00 mL/min. Un facteur de split de 100 est appliqué afin de ne pas saturer le détecteur de masse. La partie spectromètre de masse a une température d'ionisation de 250 °C et une température à l'interface de 260 °C, le détecteur de masse est démarré 3 minutes après l'injection puis coupé à 4 minutes, redémarré à 4.5 minutes afin de couper le détecteur lorsque le solvant atteint la source.

Toutes les 0.3 seconde, le détecteur balaye les masses depuis 35 jusqu'à 350 m/z. L'analyse se termine après 20 minutes.

---

### **3.4 Synthèse, vieillissement et dispositifs de caractérisation des catalyseurs**

Les méthodes de synthèse et les dispositifs utilisés pour la caractérisation des différents catalyseurs sont ici explicités.

---

#### **3.4.1 Synthèse des catalyseurs utilisés**

Dans le cadre de ce travail de thèse des catalyseurs hétérogènes de type métaux supportés sur charbon ou sur zircone ont été synthétisés. La résistance de ces supports dans les conditions sous-critiques de l'eau a été étudiée. Des catalyseurs de type hydrotalcite ( $\text{Mg}_{6-x}(\text{Cu}_x)\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16,4}\text{H}_2\text{O}$ ) et ( $\text{Mg}_{6-x}(\text{Fe}_x)\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16,4}\text{H}_2\text{O}$ ) (avec  $x=0,3$  pour incorporer 5 % de Cu ou de Fe dans la structure globale) ont également été synthétisés pour leurs propriétés basiques. Une silice-alumine a elle aussi été préparée.

Les catalyseurs supportés sur charbon ou zircone ont été préparés par imprégnation. Ils ont été imprégnés par trois métaux différents (Pd, Ru ou Pt) de façon à contenir 1 % pds de Pd ou Ru et 2 % pds de Pt. La masse molaire du platine étant approximativement deux fois plus importante que celle des deux autres métaux, la teneur molaire en métal de ces catalyseurs est similaire.

Le précurseur Pd(II) nitrate a été fourni par Sigma-Aldrich tandis que les précurseurs Ru(III) nitrosylnitrate et  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$  proviennent de chez Alfa Aesar. Le support charbon a été calciné à 500 °C sous un flux d'azote pendant 5 heures. La zircone a été calcinée à 600 °C à l'air pendant 5 heures. Les précurseurs métalliques ont été déposés en goutte à goutte sur les supports dans une solution d'environ 60 mL d'eau pendant 30 minutes dans un bécher sous agitation magnétique. Chaque mélange a ensuite été évaporé et séché à l'évaporateur rotatif puis calciné à 500 °C pour les catalyseurs supportés sur charbon et 600 °C pour ceux supportés sur zircone puis réduit à 300 °C pendant deux heures sous un flux d'hydrogène.

Après calcination et réduction, des analyses élémentaires ont permis de confirmer que les teneurs en métal de ces différents catalyseurs étaient proches des pourcentages théoriques attendus comme cf chapitre 4.

Les catalyseurs de type hydrotalcite ont été synthétisés par coprécipitation à faible saturation.

Les sels  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  fournis par Sigma Aldrich ont été dissous dans l'eau chauffée à 80°C sous agitation magnétique dans un bécher dans l'optique d'obtenir des hydrotalcites contenant 5 % pds de Cu ou de Fe dans le matériau. Un excès de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans l'eau est ajouté goutte à goutte de façon à maintenir un pH égal à 8. Le tout est ensuite filtré, lavé à l'eau puis à l'acétone. Après séchage complet, les hydrotalcites obtenus sont calcinés à 600°C pendant 5 heures sous un flux d'azote puis réduit sous hydrogène pendant 2 heures à 300 °C.

La silice-alumine a été préparée en mélangeant dans un ballon agité du tri-isopropyl aluminate avec du tétra-éthyl-orthosilicate et de l'eau de façon à obtenir un ratio Si/Al = 0.5. Ces trois composés avaient préalablement été dissous dans du 2-propanol. 10 gouttes d'acide acétique sont ensuite ajoutées et un système de chauffage à reflux est mis en place pendant 5 heures. Une fois cette étape terminée, le solide est séché et le solvant évaporé à l'évaporateur rotatif. Il est ensuite lavé à l'eau puis à l'éthanol puis calciné à 600 °C pendant 5 heures sous flux d'azote puis réduit pendant 2 heures sous hydrogène à 300 °C.

---

### 3.4.2 Vieillissement hydrothermal des catalyseurs

Les différents catalyseurs ont été soumis à un vieillissement en conditions hydrothermales dans un autoclave chargé d'eau et de catalyseur chauffé à 320 °C et 115 bar pendant 3 heures. Le surnageant liquide est ensuite récupéré, le catalyseur est filtré et séché afin de vérifier la stabilité des supports ainsi que la lixiviation des métaux. Ces catalyseurs ont ensuite été caractérisés par différentes méthodes avant et après avoir subi le vieillissement, les dispositifs utilisés pour ces caractérisations sont présentés ci-après, les résultats de ces caractérisations seront présentés dans le chapitre suivant.

---

### 3.4.3 Dispositifs de caractérisation des catalyseurs

#### *3.4.3.1 Analyses élémentaires des catalyseurs et des surnageants*

Les analyses élémentaires sur les différents échantillons ont été effectuées par plasma à couplage inductif – spectrométrie d'émission optique (ICP-OES). Les échantillons ont été dissous dans un mélange d'acide nitrique et sulfurique porté à ébullition dans un système à reflux puis le contenu en différents éléments a été analysé en utilisant un spectromètre ICP-OES (Jobin-Yvon).



#### *3.4.3.2 Mesure de surface spécifique*

Les mesures de surfaces spécifiques ont été réalisées par adsorption d'azote à 77 K sur un appareil ASAP2020 et déterminées par méthode BET. Les échantillons contenus dans les cellules ont été désorbés préalablement sous vide pendant une nuit à 150 °C. De l'hélium a été utilisé pour déterminer le volume vide dans la cellule avant les mesures d'adsorption d'azote.

#### *3.4.3.3 Chimisorption*

Les études de chimisorption d'H<sub>2</sub> sur les différents catalyseurs ont eu pour but de déterminer la dispersion du métal à la surface du catalyseur et ont aussi permis de déduire une taille moyenne des cristallites présentes sur le support. Un appareil de type Belsorp-MAX a été utilisé pour conduire ces mesures.

#### *3.4.3.4 Diffraction Rayons X*

Les analyses de diffraction rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D5005 et du logiciel Panalytical X'pert Pro MPD. Les études faites ont eu pour but de déterminer la cristallinité des échantillons dans l'optique d'attribuer différentes phases caractéristiques pour chacun des échantillons synthétisés.

#### *3.4.3.5 Microscopie électronique en transmission*

Les analyses de microscopie ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique en transmission JEOL 2010. Les images obtenues ont eu pour but de d'obtenir une distribution de taille de particules ainsi que de déterminer la présence éventuelle de dépôt de carbone après test catalytique.

---

### **3.5 Méthode de modélisation**

La méthode de modélisation utilisée dans ce travail de thèse est basée sur un système de réacteur batch en phase homogène. Tous les composés modélisés ont été exprimés en concentrations molaires pour en déduire des vitesses de réaction. Les profils de concentration de tous les composés en fonction du temps ont été obtenus par intégration numérique. Une analyse non linéaire de régression des moindres carrés a été effectuée à l'aide d'un algorithme de minimisation de type Levenberg-Marquardt. A la suite de la procédure de régression, une analyse statistique a été effectuée.



# Chapitre 4

## Choix et caractérisation des catalyseurs

|  |            |
|--|------------|
| <b>CHAPITRE 4 .....</b>  | <b>107</b> |
| <b>CHOIX ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS .....</b>  | <b>107</b> |
| 4.1 Introduction.....  | 109        |
| 4.2 Choix des catalyseurs .....  | 109        |
| 4.2.1 Introduction.....  | 109        |
| 4.2.2 Hydrotalcites.....   | 110        |
| 4.2.3 Silice-alumine.....  | 111        |
| 4.2.4 Choix des métaux supportés .....   | 111        |
| 4.2.5 Catalyseurs supportés sur charbon.....   | 112        |
| 4.2.6 Catalyseurs supportés sur zircono .....  | 112        |
| 4.3 Caractérisations des catalyseurs avant et après vieillissement. ....   | 113        |
| 4.3.1 Analyses chimiques des catalyseurs .....   | 113        |
| 4.3.2 Mesure de surface spécifique. ....   | 114        |
| 4.3.3 Lixiviation des catalyseurs. ....  | 116        |
| 4.3.4 Détermination de la tailles moyenne des particules métalliques par<br>chimisorption d'H <sub>2</sub> ..... | 117        |
| 4.3.5 Diffraction des Rayons X.....  | 118        |
| 4.3.5.1 DRX sur les catalyseurs déposés sur charbon .....  | 118        |
| 4.3.5.2 DRX sur les catalyseurs déposés sur zircono .....  | 119        |
| 4.3.5.3 DRX sur les hydrotalcites .....  | 120        |
| 4.3.5.4 DRX sur la silice-alumine.....   | 123        |
| 4.4 Conclusion .....   | 125        |
| Références .....   | 127        |

---

## 4.1 Introduction

Le présent chapitre se propose d'expliciter le choix des catalyseurs pour notre étude, notamment en ce qui concerne leur stabilité en conditions hydrothermales, ainsi que les résultats de caractérisation obtenus. Ces résultats seront commentés afin de montrer, parmi les différents catalyseurs étudiés, ceux qui possèdent les meilleures caractéristiques pour l'étude.

---

## 4.2 Choix des catalyseurs

---

### 4.2.1 Introduction

Des catalyseurs hétérogènes ont beaucoup été utilisés dans des procédés de gazéification de la biomasse. Ils ont en revanche bien moins été étudiés dans des procédés de liquéfaction. Néanmoins, plusieurs études sur le sujet sont répertoriées dans la littérature et l'emploi de catalyseurs a, dans la majorité des cas, permis d'améliorer les rendements de réaction ; par exemple, des réactions d'hydrogénation de la lignine sur des catalyseurs hétérogènes (Nickel de Raney, Pd/C, Rh/C, Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/C, Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont été menées <sup>1</sup> et dans cette étude, une part significative de la lignine originelle a été convertie en 4-propylguaiacol et alcool dihydroconiférylique.

De plus, il est important de mentionner qu'au sein d'un procédé de liquéfaction, la nécessité de désoxygéner la charge peut passer par des réactions de gazéification pouvant être améliorées par l'emploi de catalyseur.

Néanmoins, la diversité des réactions pouvant prendre place au sein du milieu hydrothermal pour la valorisation de la biomasse (hydrolyse <sup>2</sup>, hydrogénation <sup>3</sup>, hydrogénéolyse <sup>4</sup>, isomérisation <sup>5</sup>, oxydation <sup>6</sup>, décarboxylation <sup>7</sup>, déshydratation <sup>3...</sup>) impose l'emploi de catalyseurs multifonctionnels capables d'accélérer différentes réactions tandis que la

sévérité des conditions réactionnelles (250-350 °C, 50-250 bar, milieu aqueux) impose également un choix de catalyseurs résistants capables de supporter ces conditions.

Le choix de bons catalyseurs hétérogènes est donc primordial pour conduire les tests mais ce choix est restreint par les conditions évoquées ci-dessus.

Les paragraphes qui suivent détaillent les choix qui ont été faits afin de sélectionner des catalyseurs résistants aux conditions hydrothermales et sélectifs aux réactions désirées.

---

#### 4.2.2 Hydrotalcites

Les hydrotalcites sont des hydroxydes lamellaires qui possèdent une structure en feuillet dans lesquelles une fraction de métal divalent est substituée par un métal trivalent créant une charge positive sur les feuillets. Dans ces feuillets, des métaux comme le cuivre ou le fer peuvent être incorporés.

La cohésion de la structure lamellaire résulte d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxydes des feuillets.

La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. Les anions présents en interfeuillet (entre les feuillets de type hydroxydes) à savoir les carbonates sont faiblement liés, ce qui permet à ce type de matériaux d'avoir la capacité d'échange d'anions.

Les hydrotalcites présentent des propriétés basiques qui semblent être intéressantes dans des réactions de valorisation de la biomasse.

Par exemple, Xie et al. ont utilisé de tels types de catalyseurs pour des réactions d'hydrogénation de dérivés de biomasse de type furfurals <sup>8</sup>. Obadiah et al. ont utilisé un catalyseur de type

hydrotalcite Mg-Al calciné pour produire des esters méthyliques à partir de bio-huiles <sup>9</sup>. Deng et al. ont par ailleurs constaté que des catalyseurs hydrotalcites permettent d'améliorer la production de biodiesels à partir de bio-huiles <sup>10</sup>.

Si ces catalyseurs semblent très intéressants à étudier sur des réactions de valorisation de biomasse, la stabilité de leur structure lamellaire en conditions hydrothermales n'a été que peu étudiée, la calcination et le vieillissement de ces catalyseurs en conditions hydrothermales devra donc être étudié.

---

#### 4.2.3 Silice-alumine

Les matériaux de type  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont connus pour leurs propriétés acides <sup>11,12</sup>. Il ont de plus, tout comme les hydrotalcites été utilisés pour divers procédés de valorisation de la biomasse <sup>13-15</sup>. Une silice-alumine a donc également été synthétisée et caractérisée avant et après vieillissement hydrothermal afin de vérifier si un tel type de matériau peut s'avérer utile dans les conditions réactionnelles de ce travail.

---

#### 4.2.4 Choix des métaux supportés

Des métaux nobles comme Pd, Ru ou Pt sont connus comme efficaces dans des procédés de gazéification catalytique de la biomasse <sup>16,17</sup>. Ce sont de plus des catalyseurs « multifonctionnels », actifs pour conduire des réactions d'hydrogénation, d'hydrogénolyse, d'oxydation ou d'isomérisation de différentes liaisons <sup>18</sup>.

Ces métaux possèdent également une remarquable stabilité chimique laissant penser qu'ils ne seront pas altérés par les conditions hydrothermales <sup>19</sup>.



---

#### 4.2.5 Catalyseurs supportés sur charbon

L'utilisation de catalyseurs supportés sur charbon dans des procédés de type « oxydation par voie humide catalytique » OVHC a montré que le charbon est un support stable en conditions sous-critiques de l'eau, sa structure ne variant pas même à température élevée <sup>20</sup>. Les conditions réactionnelles sévères appliquées durant un procédé de liquéfaction hydrothermale impose un tel choix de support. Des métaux nobles déposés sur le support pour leurs propriétés multiples en catalyse hétérogène forment des catalyseurs de type Pt/C, Ru/C et Pd/C déjà répertoriés dans la littérature comme des catalyseurs encourageants pour améliorer les réactions de valorisation de la biomasse lignocellulosique <sup>21,22</sup>.

---

#### 4.2.6 Catalyseurs supportés sur zircone

En calcinant de la zircone à température élevée, d'importants changements de phase sont observés ainsi qu'une diminution importante de la surface spécifique de ce support <sup>23</sup>. Néanmoins, une fois cette étape de calcination préalable aux tests catalytiques effectuée, les phases en présence sur un matériau de type zircone sont stables. De surcroît, ce type de support, tout comme le charbon, a également été utilisé en OVHC et a montré une bonne résistance <sup>24</sup>.

De plus, la zircone a une densité élevée en sites amphotériques de surface, ce qui signifie qu'elle favorise potentiellement des réactions catalysées par acide ou base et de ce fait peut être intéressante à étudier pour conduire nos réactions.

Les mêmes métaux que ceux utilisés pour synthétiser les catalyseurs sur charbon vont donc être déposés sur de la zircone. Les catalyseurs obtenus vont ensuite être caractérisés avant et après vieillissement en conditions hydrothermales puis testés afin de

déterminer les différences d'activités réactionnelles selon le support utilisé.

### 4.3 Caractérisations des catalyseurs avant et après vieillissement.

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes avant et après vieillissement (320 °C, 115 bar, 3 heures), les résultats obtenus sont présentés ci-après.

#### 4.3.1 Analyses chimiques des catalyseurs

Les teneurs massiques en différents éléments attendus dans les catalyseurs ont été déterminées par analyse ICP. Ces résultats sont présentés dans le **Tableau 4.1**.

**Tableau 4.1** Analyses ICP des différents catalyseurs synthétisés.

| Eléments   | Si   | Al   | Cu   | Pt   | Pd   | Ru   | Mg   | Fe   |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Références                                       | %pds | %pds | %pds | %pds | %pds | %pds | %pds | %pds |
| Pd/C   |      |      |      |      | 0,41 |      |      |      |
| Ru/C   |      |      |      |      |      | 0,78 |      |      |
| Pt/C   |      |      |      | 1,77 |      |      |      |      |
| Pd/ZrO <sub>2</sub>                              |      |      |      |      | 0,39 |      |      |      |
| Ru/ZrO <sub>2</sub>                              |      |      |      |      |      | 0,75 |      |      |
| Pt/ZrO <sub>2</sub>                              |      |      |      | 1,52 |      |      |      |      |
| Hydrotalcite<br>Cu                               |      | 12,2 | 4,41 |      |      |      | 27,4 |      |
| Hydrotalcite<br>Fe                               |      | 14,3 |      |      |      |      | 26,4 | 4,51 |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14,6 | 31,5 |      |      |      |      |      |      |

Comme évoqué dans le chapitre précédent, les supports ont été imprégnés par trois métaux différents (Pd, Ru ou Pt) de façon à contenir 1 %pds de Pd ou Ru et 2 %pds de Pt. La masse molaire du platine étant approximativement deux fois plus importante que celle des deux autres métaux, la teneur molaire en métal de ces catalyseurs est la même avec ces teneurs massiques pour les trois métaux.

Les catalyseurs au palladium présentent une teneur massique significativement inférieure à celle attendue. Ces catalyseurs sont en effet deux fois moins chargés en métal que ceux au ruthénium ou au platine (en concentrations molaires). Néanmoins, si les résultats de dispersion du métal sont satisfaisants (du même ordre de grandeur que pour les autres catalyseurs supportés) ils pourront tout de même être testés et comparés aux autres ; la vitesse de réaction observée lors des tests devant dans ce cas être comparée aux autres métaux supportés en étant multipliée par deux.

Les catalyseurs au ruthénium et au platine ont quant à eux des teneurs proches des teneurs théoriques espérées. Le rapport  $\frac{m(Pt)}{m(Ru)} = 2$  est respecté, donc ces catalyseurs présentent la même teneur molaire, leurs performances peuvent donc être comparées directement.

Les teneurs massiques des hydrotalcites montrent que du cuivre ou du fer ont bien été incorporés lors de l'étape synthèse, les teneurs respectives en cuivre et en fer de chacun des deux hydrotalcites étant très proches des 5 % attendus pour les deux échantillons, des comparaisons entre ces deux catalyseurs pourront être effectuées directement.

Enfin, la silice-alumine présente un rapport Si/Al très proche de 0.5 qui est le ratio théorique souhaité pour une acidité optimale <sup>25</sup>.

---

#### 4.3.2 Mesure de surface spécifique.

Les surfaces spécifiques des différents catalyseurs ont été mesurées par méthode BET avant et après avoir été soumis à un traitement dans des conditions hydrothermales (320 °C, 115 bar pendant 3 heures) comme évoqué dans la partie 3.4.2 vieillissement des catalyseurs.

**Tableau 4.2** Surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés.

| Catalyseurs                                      | Aires BET avant vieillissement | Aires BET après vieillissement |
|--|--------------------------------|--------------------------------|
| Pd/C   | 985 ± 28 m <sup>2</sup> /g     | 996 ± 29 m <sup>2</sup> /g     |
| Pt/C   | 970 ± 24 m <sup>2</sup> /g     | 965 ± 23 m <sup>2</sup> /g     |
| Ru/C   | 975 ± 25 m <sup>2</sup> /g     | 971 ± 24 m <sup>2</sup> /g     |
| Pd/ZrO <sub>2</sub>                              | 39,5 ± 0,2 m <sup>2</sup> /g   | 30,3 ± 0,2 m <sup>2</sup> /g   |
| Pt/ZrO <sub>2</sub>                              | 26,2 ± 0,1 m <sup>2</sup> /g   | 25,4 ± 0,2 m <sup>2</sup> /g   |
| Ru/ZrO <sub>2</sub>                              | 27,8 ± 0,1 m <sup>2</sup> /g   | 25,9 ± 0,1 m <sup>2</sup> /g   |
| Hydrotalcite Cu                                  | 79,6 ± 0,2 m <sup>2</sup> /g   | 66,7 ± 0,3 m <sup>2</sup> /g   |
| Hydrotalcite Fe                                  | 106,7 ± 0,5 m <sup>2</sup> /g  | 66,0 ± 0,2 m <sup>2</sup> /g   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 546 ± 4 m <sup>2</sup> /g      | 382 ± 2 m <sup>2</sup> /g      |

Les catalyseurs supportés sur charbon présentent des surfaces spécifiques importantes puisqu'elles approchent les 1000 m<sup>2</sup>/g. Le vieillissement hydrothermal subi par les catalyseurs supportés sur charbon n'a pas d'impact sur leurs surfaces spécifiques, les faibles différences observées étant dans l'erreur des mesures.

Les catalyseurs supportés sur zircone semblent présenter une légère diminution de surface spécifique après avoir subi un traitement en conditions hydrothermales mais cette surface reste néanmoins proche de la surface qu'ils présentaient initialement ; aux alentours de 30 m<sup>2</sup>/g.

Pour les hydrotalcites, la tendance de diminution de la surface spécifique semble plus nette, l'hydrotalcite au fer ayant perdu plus d'un tiers de sa surface initiale.

Enfin, la silice-alumine qui présente une grande surface spécifique semble elle aussi être affectée par le vieillissement hydrothermal puisqu'elle perd près d'un tiers de sa surface spécifique.

### 4.3.3 Lixiviation des catalyseurs.

Après avoir été soumis au vieillissement, des analyses ICP des différents métaux ont été réalisées sur le surnageant afin de déterminer s'il y a lixiviation.

Le zirconium provenant du support  $ZrO_2$  a lui aussi été analysé dans le surnageant.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 4.3**.

**Tableau 4.3** Teneurs massiques en métaux et en zirconium dans le surnageant et perte en masse des catalyseurs supportés et de la silice-alumine.

| Eléments   | Si    | Al    | Zr    | Pd     | Ru     | Pt     |
|--|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Référence  | mg/L  | mg/L  | mg/L  | mg/L   | mg/L   | mg/L   |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ~ 520 | ~ 10  |       |        |        |        |
| Pd/C   |       |       |       | < 0,1  |        |        |
| Pd/ZrO <sub>2</sub>                              |       |       | ~ 0,5 | ~ 3    |        |        |
| Ru/C   |       |       |       |        | < 0,1  |        |
| Ru/ZrO <sub>2</sub>                              |       |       | ~ 0,5 |        | ~ 2,5  |        |
| Pt/C   |       |       |       |        |        | ~ 0,1  |
| Eléments   | Si    | Al    |       | Pd     | Ru     | Pt     |
| Référence  | %     | %     |       | %      | %      | %      |
| SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ~ 30  | ~ 0.3 |       |        |        |        |
| Pd/C   |       |       |       | < 0.03 |        |        |
| Pd/ZrO <sub>2</sub>                              |       |       |       | ~ 0,75 |        |        |
| Ru/C   |       |       |       |        | < 0.02 |        |
| Ru/ZrO <sub>2</sub>                              |       |       |       |        | ~ 0,35 |        |
| Pt/C   |       |       |       |        |        | ~ 0,01 |

Les résultats d'analyse de lixiviation des métaux en conditions hydrothermales montrent un très faible passage en solution des métaux et du zirconium du support lors du test. Il semble important de noter que

cette lixiviation, bien que faible dans le cas des catalyseurs sur zircone, est de 10 à 20 fois plus élevée que pour les catalyseurs supportés sur charbon.

Les résultats obtenus sur la silice-alumine montrent quant à eux que ce matériau est instable dans ces conditions puisqu'un tiers du silicium provenant du matériau passe en solution, l'aluminium semble moins subir le phénomène de lixiviation. Un tel matériau semble donc inadapté pour les conditions hydrothermales.

#### 4.3.4 Détermination de la tailles moyenne des particules métalliques par chimisorption d'H<sub>2</sub>

La dispersion du métal à la surface du support a été étudiée par mesures de chimisorption d'hydrogène. Cette méthode a également permis d'évaluer une taille de cristallite moyenne pour certains des catalyseurs. Les résultats obtenus sont présentés dans le **Tableau 4.4**.

**Tableau 4.4** Dispersion des métaux sur le catalyseur et taille des cristallites.

| Echantillons                 | Pt/C | Pd/C | Ru/C | Pt/ZrO <sub>2</sub> | Pd/ZrO <sub>2</sub> | Ru/ZrO <sub>2</sub> |
|------------------------------|------|------|------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Dispersion du métal (%)      | 16.4 | 19,4 | 17,5 | 15,6                | 21,9                | 10,9                |
| Taille des cristallites (nm) | 7    | 6    | 7    | 7                   | 5                   | 11                  |

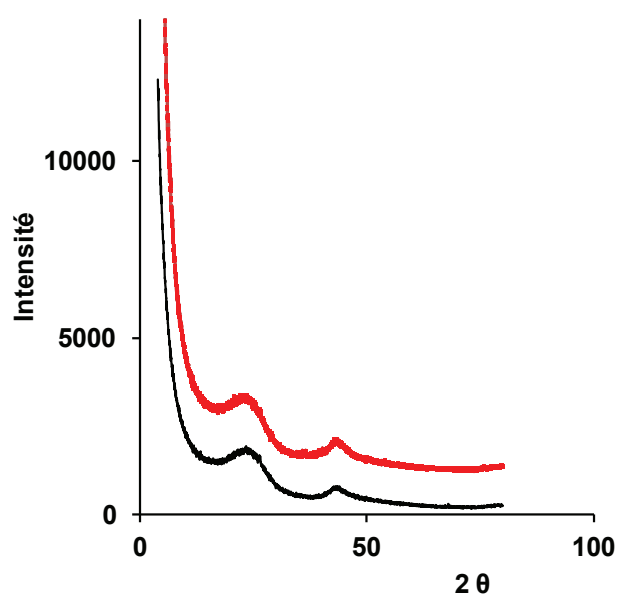
Les dispersions mesurées se situent aux alentours de 15 % de métal accessible à la surface, les cristallites ayant des diamètres moyens plutôt élevés autour de 7 nm.

Ces résultats étant plutôt proches d'un catalyseur à l'autre, leurs performances catalytiques pourront être comparées directement pour les catalyseurs au ruthénium et au platine et en prenant en compte un facteur 2 concernant les catalyseurs au palladium qui sont environ deux fois moins chargés en métal.

#### 4.3.5 Diffraction des Rayons X

Les différents catalyseurs ont été analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer d'éventuels changements de phase du catalyseur avant et après vieillissement.

##### 4.3.5.1 DRX sur les catalyseurs déposés sur charbon



**Figure 4.1** Diffractogramme du catalyseur Pt/C.

Le charbon utilisé n'étant pas cristallin (voir **Figure 4.1**), il n'est pas possible de déterminer par DRX s'il connaît une évolution lors du vieillissement. Le diffractogramme obtenu avant vieillissement (en noir) est très proche de celui obtenu après vieillissement (en rouge). Dans le cas du diffractogramme ci-dessus, trois raies très faibles appartenant au platine ont néanmoins pu être attribuées.

## 4.3.5.2 DRX sur les catalyseurs déposés sur zircone

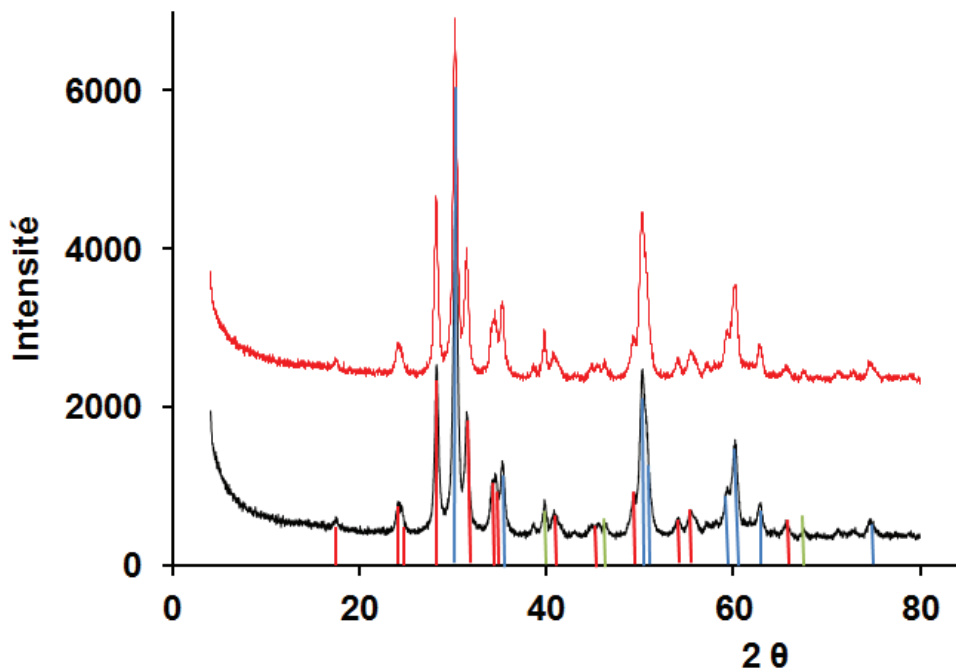


Figure 4.2 Diffractogramme du catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub>.

La Figure 4.2 présente deux diffractogrammes du même catalyseur, en noir avant vieillissement, en rouge après vieillissement. Les catalyseurs supportés sur zircone ont été calcinés à 600 °C afin de stabiliser le support. Différentes phases ont pu être attribuées à cette zircone :

- Baddeleyite, syn (monoclinique).
- Oxyde de zirconium (tétraogonal).
- Platine, syn.

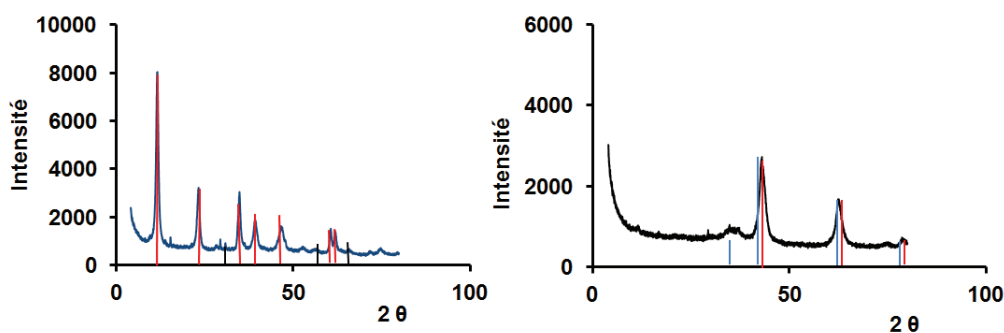
Concernant les matériaux de type ZrO<sub>2</sub>, il est connu qu'à basse température, la phase tétraogonale est prédominante car elle présente une énergie libre de surface plus faible que la forme monoclinique<sup>26</sup>. Cependant lorsque ZrO<sub>2</sub> est chauffé, une transformation de la phase tétraogonale en monoclinique (baddeleyite) est observée, selon les conditions, la totalité de la phase tétraogonale peut ainsi être



transformée en monoclinique. En effet, cette transformation de phase est fonction de la température ainsi que du temps d'exposition à cette température <sup>27</sup>. Lorsque le matériau est refroidi, il conserve les phases obtenues à haute température. Le matériau caractérisé ici présente une phase monoclinique prédominante, il a préalablement été calciné à 600 °C, les phases en présence dans ce matériau sont donc stables, aucune modification n'est d'ailleurs observée après vieillissement hydrothermal. Il est donc possible de conclure qu'après calcination à 600 °C pendant 5 heures le support ZrO<sub>2</sub> obtenu est stable en conditions hydrothermales.

#### 4.3.5.3 DRX sur les hydrotalcites

Les résultats de diffraction des rayons X sur l'hydrotalcite au cuivre avant et après calcination sont présentés ci-après.



**Figure 4.3** Diffractogrammes de l'hydrotalcite au cuivre avant calcination (à gauche) et après calcination (à droite).

Avant calcination de l'hydrotalcite, deux phases ont pu être attribuées en DRX :

- Hydrotalcite.
- Oxyde de cuivre (CuO)

Une phase hydrotalcite est très majoritairement obtenue lors de la synthèse de ce composé. Une phase contenant du cuivre est également observée suggérant que le cuivre ne rentre pas dans la structure hydrotalcite.

D'importantes modifications de structures de phase sont à noter entre l'hydrotalcite avant calcination et le solide obtenu après calcination.

En effet une perte de cristallinité est observée lors de l'étape de calcination, de plus les phases en présence changent puisqu'après calcination les deux phases ayant pu être attribuées sont :

----- Périclase, syn MgO

----- Oxyde de magnésium et cuivre  $Mg_{0.78}Cu_{0.22}O$

Une formation d'oxydes mixtes est donc observée lors de la calcination, les mêmes résultats sont obtenus pour l'hydrotalcite au fer (voir annexes) dans lequel il a été possible d'attribuer deux phases avant calcination :

-Hydrotalcite

-Oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ )

Après calcination :

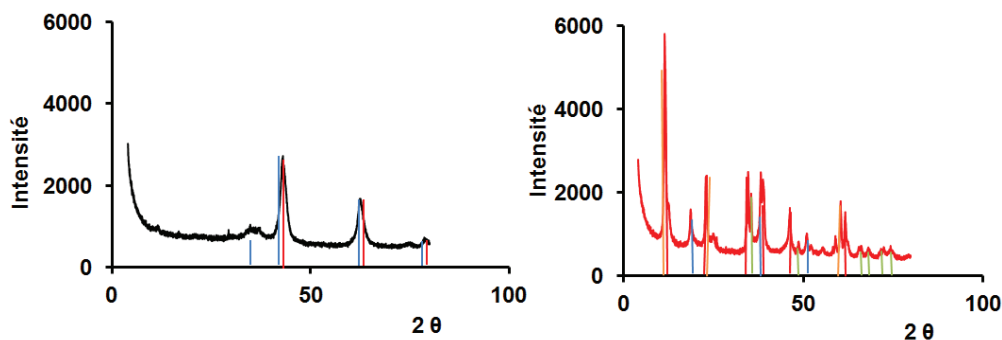
-Periclase, syn MgO

-Oxyde de magnésium et fer  $Mg_{0.78}Fe_{0.22}O$

Après calcination, la structure hydrotalcite est détruite et on observe essentiellement les raies d'un oxyde de type périclase (MgO) dont les positions sont intermédiaires entre MgO et  $Mg_{0.78}Cu_{0.22}O$  (idem pour l'hydrotalcite au fer). Le cuivre ou le fer sont donc probablement incorporés dans les structures d'oxydes mixtes ( $MgAlCuO_x$  ou  $MgAlFeO_x$ ) ou bien dispersés en surface.

Ces résultats montrent qu'après calcination, la structure lamellaire de type hydrotalcite des matériaux synthétisés est modifiée pour conduire à la formation d'oxydes mixtes où le métal de transition n'est plus incorporé dans les feuilletts mais se retrouve dispersé au sein de l'oxyde. Ce phénomène de formation d'oxydes mixtes à partir d'hydrotalcites lors de l'étape de calcination est d'ailleurs connu dans la littérature, l'explication de ce changement de structure étant attribué à la décomposition des carbonates lors de la calcination. Ces derniers sont en effet intercalés dans la structure lamellaire de l'hydrotalcite lors de l'étape de synthèse par coprécipitation mais ils se décomposent à la température de calcination conduisant à un réarrangement de la structure pour former des oxydes mixtes <sup>28,29</sup>.

Néanmoins ces matériaux ont subi le même vieillissement que les catalyseurs supportés et une analyse DRX a été effectuée après calcination. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.



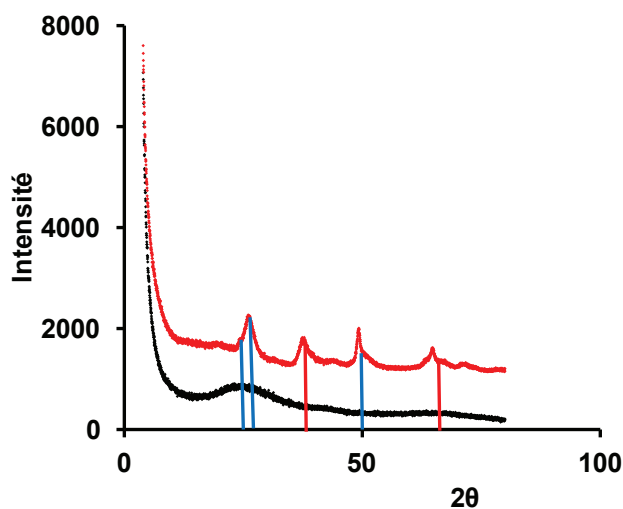
**Figure 4.4** Diffractogrammes de l'hydrotalcite au cuivre avant vieillissement (à gauche) et après vieillissement (à droite).

Sur les diffractogrammes présentés ci-dessus on retrouve en noir la structure de type oxyde mixte du matériau avant vieillissement ; en rouge les résultats présentés sont ceux du matériau après vieillissement. Une structure cristalline est observée après vieillissement. Quatre phases ont pu être identifiées :

- Magnésium Aluminium Hydroxide Hydrate
- Magnésium Hydroxyde
- Ténorite CuO
- $Mg_2Al(OH)_6(CO_3) \cdot 0.5-H_2O$

Ces diffractogrammes montrent que les oxydes mixtes formés s'hydratent pour former des hydroxydes, la présence d'eau dans le milieu rendant cette hydratation du matériau possible. Le métal de transition n'étant pas présent dans les phases identifiées composant l'hydroxyde mais ayant été identifié sous forme CuO, il est possible de supposer qu'il est là encore dispersé sur le support sous forme d'oxyde ou présent sous forme d'hydroxydes mixtes non identifiables.

#### 4.3.5.4 DRX sur la silice-alumine



**Figure 4.5** Diffractogrammes de la silice-alumine avant et après vieillissement.

Le diffractogramme en noir montre qu'avant vieillissement, la structure de la silice-alumine synthétisée est amorphe. Après avoir subi le

vieillessement, une certaine cristallinité de la structure apparait et deux phases distinctes peuvent d'ailleurs être attribuées :

----- Moganite ( $\text{SiO}_2$ )

----- Oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Le changement de structure de ce matériau au cours du vieillissement conduit à l'obtention d'un composé avec deux phases distinctes. Il est possible de corréler ces résultats avec le fait que le silicium subit une plus grande lixiviation lors du test que l'aluminium. Soit le silicium est plus présent à la surface des particules de solides, soit la phase contenant le silicium est moins stable que celle contenant l'aluminium.

Dans tous les cas, ce matériau ne supporte pas le vieillissement hydrothermal et ne sera donc pas utilisé par la suite pour conduire des tests.

---

#### 4.4 Conclusion

Le choix de catalyseurs hétérogènes pour cette étude doit correspondre à des critères de grande résistance et de polyvalence car ils seront soumis à des conditions réactionnelles sévères et devront être actifs pour différentes familles de réaction.

Des catalyseurs de type métaux nobles supportés sur charbon ou sur zircone ont déjà été utilisés dans des procédés mettant en jeu de l'eau en conditions sous-critiques et ont montré une bonne résistance, ce sont en outre des catalyseurs multi-fonctionnels.

Ainsi, parmi tous les catalyseurs synthétisés et caractérisés, les catalyseurs supportés sur charbon n'ont subi aucun changement durant le processus de vieillissement hydrothermal et semblent être les plus stables.

Les métaux nobles supportés sur zircone sont également assez stables, la structure de la zircone ne changeant pas lors du vieillissement lorsqu'elle a préalablement été calcinée à 600 °C. Une légère diminution de surface spécifique est cependant observée ainsi qu'une lixiviation un peu plus importante que pour les métaux supportés sur charbon quoique modéré.

Des catalyseurs de type hydrotalcite ont également été synthétisés pour leurs propriétés basiques puis caractérisés avant et après vieillissement. Les analyses montrent que ces hydrotalcites semblent moins bien résister aux conditions hydrothermales que les métaux supportés puisqu'une diminution de surface spécifique assez élevée est observée. Les analyses DRX effectuées montrent également une perte de la structure lamellaire de ces matériaux après calcination et après vieillissement mais le métal de transition initialement incorporé dans la structure est toujours présent après vieillissement. Ces matériaux ont donc été testés pour la conversion de l'eugénol et les résultats seront présentés dans le prochain chapitre.

Enfin, une silice-alumine avait été choisie pour ses propriétés acides, celle-ci a ensuite subi le même traitement que les autres catalyseurs mais les analyses sur ce matériau après le

vieillessement ont permis de déterminer qu'il ne s'agissait pas d'un bon catalyseur en conditions hydrothermales car ce matériau ne résiste pas aux conditions sévères de température et de pression en milieu aqueux.

---

## Références

1. Pepper, J. M. & Lee, Y. W. Lignin and related compounds. A comparative study of catalysts for lignin hydrogenolysis. *Canadian Journal of Chemistry* **47**, 724–727 (1969).
2. Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J. & Stroeve, P. Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 3713–3729 (2009).
3. Chheda, J. N. & Dumesic, J. a. An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today* **123**, 59–70 (2007).
4. Nakagawa, Y. & Tomishige, K. Catalyst Development for the Hydrogenolysis of Biomass-Derived Chemicals to Value-Added Ones. *Catalysis Surveys from Asia* **15**, 111–116 (2011).
5. Chiang, L. C., Hsiao, H. Y., Ueng, P. P., Chen, L. F. & Tsao, G. T. Ethanol production from xylose by enzymic isomerization and yeast fermentation. *Biotechnol. Bioeng. Symp.:(United States)* **11**, (1981).
6. Mcglenns, G. D., Wilson, W. W. & Mullen, C. I. M. E. Biomass Pretreatment with Water and High-pressure Oxygen . The Wet-Oxidation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **22**, 352–357 (1983).
7. Goudnaan, F. *et al.* Thermal efficiency of the HTU® process for biomass liquefaction. *Progress in thermochemical biomass conversion* 1312–1325 (2008).
8. Yan, K., Liao, J., Wu, X. & Xie, X. A noble-metal free Cu-catalyst derived from hydrotalcite for highly efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid. *RSC Advances* **3**, 3853 (2013).
9. Obadiah, A., Kannan, R., Ravichandran, P., Ramasubbu, A. & Kumar, S. V. NANO HYDROTALCITE AS A NOVEL CATALYST FOR BIODIESEL CONVERSION. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures (DJNB)* **7**, (2012).
10. Deng, X., Fang, Z., Liu, Y. & Yu, C.-L. Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy* **36**, 777–784 (2011).



11. Ohkita, H. *et al.* Acid properties of silica-alumina catalysts and catalytic degradation of polyethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **32**, 3112–3116 (1993).
12. Sato, S., Toita, M., Sodesawa, T. & Nozaki, F. Catalytic and acidic properties of silica-alumina prepared by chemical vapour deposition. *Applied Catalysis* **62**, 73–84 (1990).
13. Adjaye, J. D. & Bakhshi, N. N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts. *Fuel Processing Technology* **45**, 161–183 (1995).
14. French, R. & Czernik, S. Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production. *Fuel Processing Technology* **91**, 25–32 (2010).
15. Adjaye, J. D., Katikaneni, S. P. R. & Bakhshi, N. N. Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution. *Fuel Processing Technology* **48**, 115–143 (1996).
16. Schutt, B. D., Serrano, B., Cerro, R. L. & Abraham, M. A. Production of chemicals from cellulose and biomass-derived compounds through catalytic sub-critical water oxidation in a monolith reactor. *Biomass & Bioenergy* **22**, 365–375 (2002).
17. Hao, X., Guo, L., Zhang, X. & Guan, Y. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water. *Chemical Engineering Journal* **110**, 57–65 (2005).
18. Boudart, M. Catalysis by supported metals. *Adv. Catal* **20**, 153–166 (1969).
19. Pirkanniemi, K. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere* **48**, 1047–1060 (2002).
20. Gallezot, P., Perrard, A. & Isnard, P. Catalytic Wet Air Oxidation of Acetic Acid on Carbon-Supported Ruthenium Catalysts. *Journal of Catalysis* **168**, 104–109 (1997).
21. Yan, N. *et al.* Selective degradation of wood lignin over noble-metal catalysts in a two-step process. *ChemSusChem* **1**, 626–9 (2008).
22. Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A. A., Li, X. & Lercher, J. A. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angewandte Chemie* **121**, 4047–4050 (2009).
23. Burggraaf, A. J., Ross, J. R. ., Doesburs, E. B. ., Van Ommen, J. . & Mercera, P. D. . Zirconia as a Support for Catalysts Evolution of the

- Texture and Structure on Calcination in Air. *Applied Catalysis* **57**, 127–148 (1990).
24. Pintar, A., Besson, M. & Gallezot, P. Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium. *Applied catalysis B* **30**, 123–139 (2001).
  25. Zhang, C. *et al.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol: Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances. *Catalysis Today* **4**, 1–8 (2014).
  26. Garvie, R. C., Hannink, R. H. & Pascoe, R. T. Ceramic steel? *Nature* (1975).
  27. Srinivasan, R., Rice, L. & Davis, B. H. Critical Particle Size and Phase Transformation in Zirconia: Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction Studies. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3528–3530 (1990).
  28. Kuśtrowski, P., Chmielarz, L., Bożek, E., Sawalha, M. & Roessner, F. Acidity and basicity of hydrotalcite derived mixed Mg–Al oxides studied by test reaction of MBOH conversion and temperature programmed desorption of NH<sub>3</sub> and CO<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin* **39**, 263–281 (2004).
  29. Xie, W., Peng, H. & Chen, L. Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **246**, 24–32 (2006).



## Chapitre 5

# Conversion hydrothermale de l'eugénoI comme molécule modèle d'un monomère de lignine

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE 5 .....</b>   | <b>131</b> |
| <b>CONVERSION HYDROTHERMALE DE L'EUGENOL COMME<br/>MOLECULE MODELE D'UN MONOMERE DE LIGNINE .....</b> | <b>131</b> |
| 5.1 Introduction.....   | 133        |
| 5.2 Résultats et discussions.....   | 135        |
| 5.2.1 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence<br>d'hydrotalcites.....       | 135        |
| 5.2.2 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence de<br>métaux supportés.....   | 137        |
| 5.2.3 Tests en présence de composés inorganiques et en conditions basiques..                          | 141        |
| 5.2.4 Produits de transformation de l'éthanol seul en présence de Pt/C.....                           | 143        |
| 5.2.5 Etude cinétique .....   | 145        |
| 5.2.5.1 Influence de la concentration initiale en eugénol .....                                       | 145        |
| 5.2.5.2 Influence de la quantité de catalyseur .....  | 146        |
| 5.2.5.3 Influence de la température .....   | 147        |
| 5.2.5.4 Influence de la concentration initiale et de la nature de l'alcool. ....                      | 147        |
| 5.2.5.5 Influence de l'ajout de zéolithe sur la transformation de l'eugénol. ...                      | 149        |
| 5.2.6 Modélisation et mécanisme réactionnel .....   | 151        |
| 5.2.6.1 Détermination du modèle .....   | 151        |
| 5.2.6.2 Optimisation des paramètres .....   | 153        |
| 5.2.6.3 Estimation des paramètres .....   | 153        |
| 5.3 Conclusion .....  | 157        |
| Références.....   | 158        |

## 5.1 Introduction

La lignine est avec l'hémicellulose et la cellulose un des trois principaux composés de la biomasse lignocellulosique. Elle représente entre 15 et 25 %<sub>pds</sub> de la matière sèche, la cellulose représentant entre 30 et 50 %<sub>pds</sub> et l'hémicellulose environ 20 à 35 %<sub>pds</sub>. La lignine est un polymère naturel constitué essentiellement de trois unités phénoliques monomériques : l'alcool coumarylique, l'alcool conyférylique et l'alcool sinapylique liés par des liaisons C-C ou C-O-C.

La lignine est disponible en quantité importante, notamment dans l'industrie papetière qui n'extrait de la biomasse que la cellulose et l'hémicellulose, la lignine étant brûlée comme un combustible de faible valeur. Néanmoins, elle pourrait représenter une ressource renouvelable importante de par ses composants aromatiques qui seraient convertis en combustibles et composés chimiques à plus haute valeur ajoutée <sup>1</sup>.

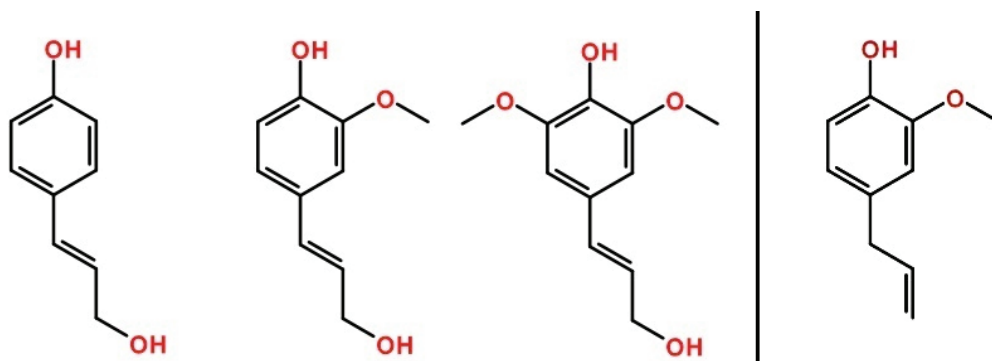
La liquéfaction hydrothermale de la biomasse est un procédé intéressant en vue de transformer la biomasse contenant de grandes quantités d'eau, ce procédé ne nécessitant pas d'étape de séchage de la ressource. En conditions sous-critiques de l'eau (250-350 °C, 40-160 bar), la dépolymérisation hydrothermale de la lignine conduit à la formation des 3 principales molécules monomériques citées ci-dessus qui peuvent ensuite réagir notamment par réactions d'hydrolyse, déméthoxylation ou déalkylation selon les conditions employées, et former différents dérivés phénoliques <sup>2,3</sup>.

La dépolymérisation de la lignine a lieu sous des conditions hydrothermales relativement douces en présence d'acides ou de bases <sup>4,5</sup>, l'ajout d'un solvant polaire permettant de favoriser la dépolymérisation et d'éviter la repolymérisation des monomères et oligomères obtenus <sup>6,7,8</sup>.

Divers monomères dérivés du phénol (anisole, guaiacol, créosol, phénols) et différents dimères ont été étudiés comme composés modèles de lignine <sup>9</sup>. La plupart des études menées ont pour but de réduire le contenu en oxygène des charges par des réactions d'hydrodésoxygénation en utilisant une forte pression en hydrogène, avec pour objectif la production de biocarburants <sup>10,11,12,13,14</sup>.

L'objectif du présent travail est d'étudier la réactivité de l'eugénol, choisi en tant que modèle de monomère de lignine sans ajout de gaz réducteur comme l'hydrogène mais dans un mélange eau/éthanol avec l'emploi d'éthanol comme solvant donneur d'hydrogène. L'éthanol peut être produit à partir de sources renouvelables et est également utilisé dans certains procédés permettant de séparer la lignine de la biomasse lignocellulosique. L'eugénol (2-méthoxy-4-(2-propényl)-phénol) présente les mêmes groupements chimiques que l'alcool coniférylique à l'exception de la fonction alcool en position terminale de la chaîne propényle.

D'autres objectifs de ce travail étaient d'identifier quels groupements chimiques de l'eugénol pouvaient réagir dans ces conditions d'expérimentation ainsi que d'étudier les cinétiques de réaction afin de proposer un modèle cinétique pour ces réactions de transformation de l'eugénol.

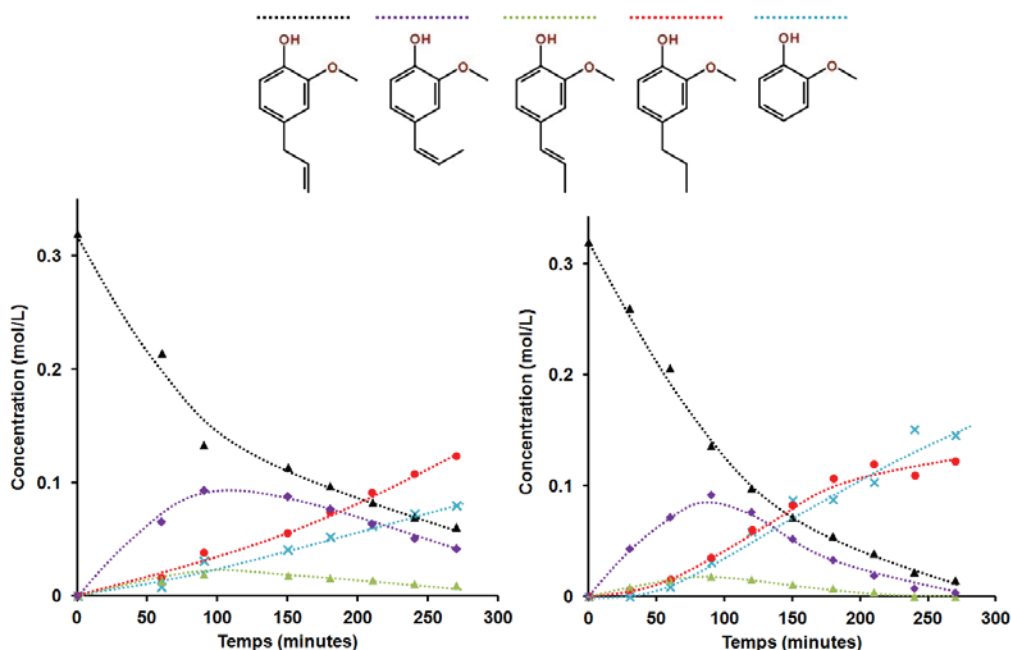


**Figure 5.1** les trois monomères communément identifiés de lignine et la molécule modèle eugénol.

## 5.2 Résultats et discussions

### 5.2.1 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence d'hydrotalcites.

Les catalyseurs hydrotalcites synthétisés ont été testés à 300°C dans l'autoclave chargé de 75 mL d'eau et 1 %<sub>pds</sub> de catalyseur par rapport à l'eugénol. Un mélange constitué de 7,5 mL d'eugénol dans 67,5 mL d'éthanol a été injecté en deux minutes dans l'autoclave préchauffé. La pression autogène correspondant à ce mélange est de 120 bar à 300 °C. Les concentrations en eugénol et en produits de réaction en fonction du temps selon l'hydrotalcite utilisé sont présentées dans la **Figure 5.2**.



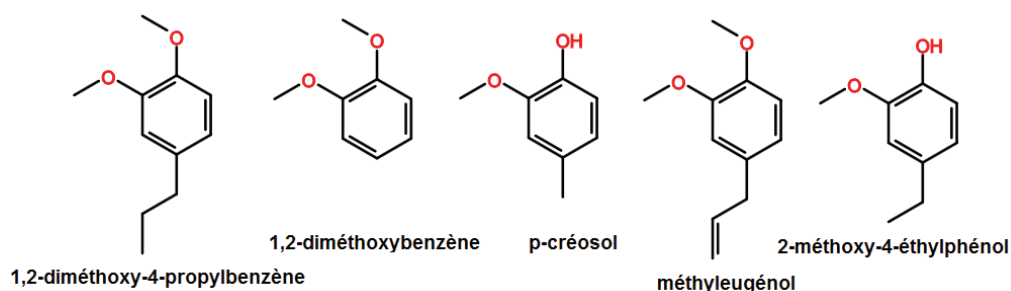
**Figure 5.2** Effet des catalyseurs hydrotalcites sur la réaction de transformation de l'eugénol dans un mélange eau/éthanol. Conditions : 5 vol.% eugénol, 45 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 300 °C, P=120 bar, 1 %<sub>pds</sub> catalyseur (par rapport à l'eugénol).

**Hydrotalcite au cuivre à gauche et hydrotalcite au fer à droite.**



Les deux catalyseurs hydrotalcites testés donnent des profils de transformations de l'eugénol très similaires. Les sélectivités obtenues sont très proches. La vitesse de réaction semble légèrement plus rapide dans le cas du test avec l'hydrotalcite au fer puisque sa conversion est quasi-totale après 275 minutes alors qu'elle n'est que de 85 % dans le cas de l'autre hydrotalcite. Aux temps de réactions élevés, les deux hydrotalcites conduisent à la formation de deux composés : le 2-méthoxy-4-propylphénol qui, par rapport au produit de départ présente une chaîne propylique totalement hydrogénée et le guaiacol, qui, par rapport à l'eugénol, ne présente plus de chaîne propylique. Ces deux produits de réactions étant formés dans les deux cas en quantités quasi-équimolaires.

Il est à noter que d'autres composés sont formés durant ces tests. Ils ont en effet pu être identifiés en GC-MS mais, par souci de lisibilité, ces derniers n'apparaissent pas dans la **Figure 5.2** car leurs quantités cumulées n'excèdent pas 3 % du total en tous points de collecte effectués. La **Figure 5.3** présente néanmoins les molécules qui ont été identifiées dans le cas de ces tests en présence d'hydrotalcite.



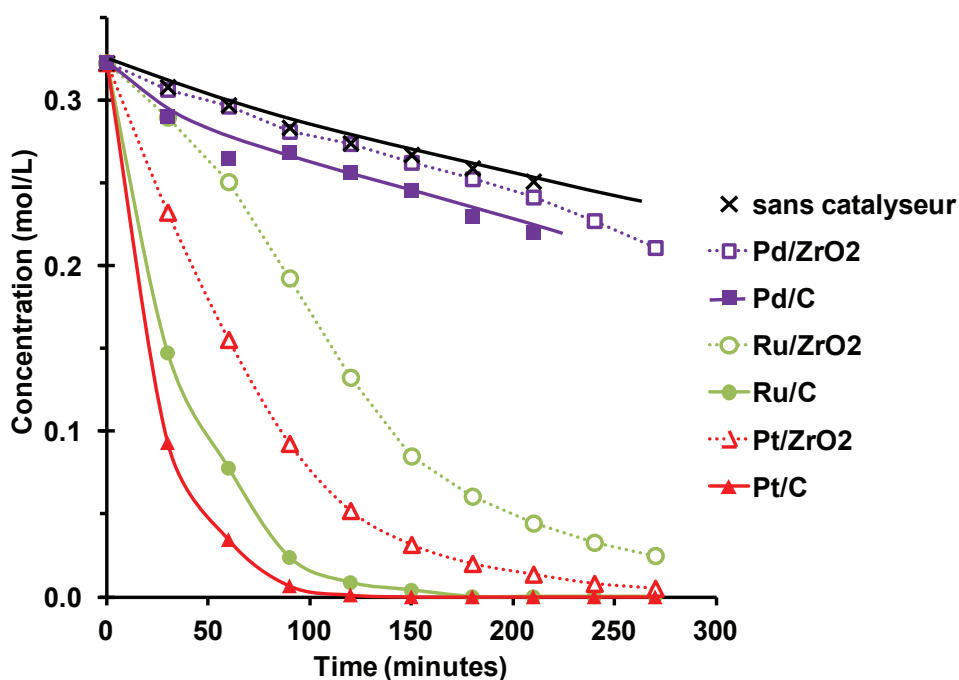
**Figure 5.3** Composés minoritaires obtenus lors des tests de transformation de l'eugénol en présence d'hydrotalcites.

En conclusion, les deux catalyseurs hydrotalcites testés permettent une hydrogénation lente de la chaîne propyle de l'eugénol et conjointement une réaction de déalkylation est observée conduisant à la formation de guaiacol. La déalkylation de noyaux aromatiques par l'emploi de catalyseurs hydrotalcites a d'ailleurs déjà été observée dans la littérature <sup>15</sup>. Par ailleurs, les groupements méthoxyle et hydroxyle de l'eugénol ne sont pas éliminés lors de ces tests. Si la déalkylation de petits groupements alkyles peut s'avérer utile dans des procédés de gazéification de la biomasse <sup>16</sup> puisqu'elle entraîne la formation de composés gazeux, elle est par contre moins recherchée dans les procédés de liquéfaction puisque les composés liquides résultant de cette réaction possèdent un ratio C/O moins élevé qu'auparavant.

---

#### 5.2.2 Tests catalytiques et chemin réactionnel de l'eugénol en présence de métaux supportés.

Comme dans le cas des hydrotalcites, les catalyseurs supportés ont été testés à 300°C dans l'autoclave chargé de 75 mL d'eau et 1 %<sub>pds</sub> de catalyseur par rapport à l'eugénol. Un mélange constitué de 7,5 mL d'eugénol dans 67,5 mL d'éthanol a été injecté en deux minutes dans l'autoclave déjà chauffé. La pression autogène correspondant à ce mélange est de 120 bar à 300 °C. La concentration en eugénol en fonction du temps selon le catalyseur utilisé est présentée dans la **Figure 5.4**.



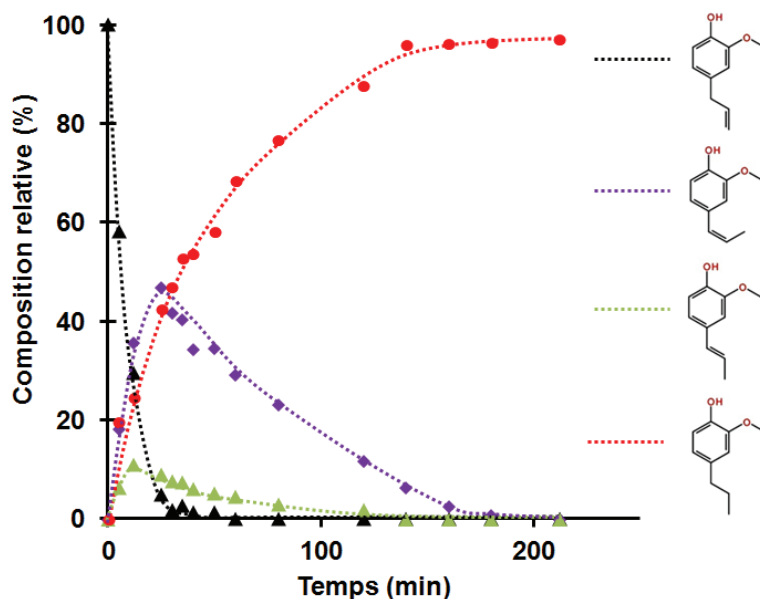
**Figure 5.4** Effet des catalyseurs sur la réaction de transformation de l'eugénol dans un mélange eau/éthanol. Conditions : 5 vol.% eugénol, 45 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 300 °C, P=120 bar, 1 % pds catalyseur (par rapport à l'eugénol).

Les catalyseurs à base de palladium, moins chargé en métal que les autres mais dont une comparaison peut être effectuée en terme d'activité par nombre de sites ne montrent pas d'activité significative pour la transformation de l'eugénol alors que les catalyseurs au ruthénium et au platine augmentent fortement la vitesse de réaction. Pour une même quantité de métal déposée sur le support, les catalyseurs supportés sur charbon sont plus actifs que ceux supportés sur zircone. Le catalyseur Pt/C est le catalyseur le plus actif, après 30 minutes de réaction 80 % de l'eugénol a été transformé et la conversion est totale après 100 minutes. Ce catalyseur a donc été choisi pour effectuer une étude cinétique des réactions de transformation de l'eugénol.

Les profils de réaction obtenus durant les tests de réaction de l'eugénol dans un mélange éthanol/eau sont exposés dans la **Figure 5.5**.

Trois produits ont été identifiés par GC-MS : deux isomères de position (Z et E) dans lesquels la double liaison sur la chaîne propényle de l'eugénol a été déplacé d'une position terminale 2-3 en une position 1-2 (2-méthoxy-4-(1-propényl)phénol ou isoeugénol) et un produit dont la double liaison a été hydrogénée (2-méthoxy-4-propylphénol, mentionné en tant que P dans le modèle cinétique). Une formation d'acétaldéhyde a été identifiée dans des analyses GC-MS spécifiques pour lesquelles les échantillons ont été analysés immédiatement après leur collecte depuis l'autoclave. Dans ces analyses, le four du chromatographe a été programmé pour démarrer à 45 °C. Ces analyses confirment que l'hydrogène servant à l'hydrogénation de la double liaison est bien fourni par l'éthanol. La quantification de l'acétaldéhyde n'a néanmoins pas été possible car ce produit est très volatil (température d'ébullition = 20.8 °C) et a donc tendance à s'évaporer des solutions prélevées donnant des résultats difficilement reproductibles.

Les tests effectués sans catalyseur montrent une formation de l'isomère Z de l'isoeugénol qui est le composé formé le plus abondant. Les tests effectués dans les mêmes conditions mais avec le support seul montrent une faible conversion de l'eugénol (10 %<sub>pds</sub> après 150 minutes de réaction), avec une sélectivité de 63 % en isoeugénol Z et E et 37 % en 2-méthoxy-4-propylphénol.



**Figure 5.5** Profil de transformation en fonction du temps avec du Pt/C. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 45 vol.% en éthanol, 53.75 vol.% en eau, 250 °C, P=60 bar, 75 mg Pt/C.

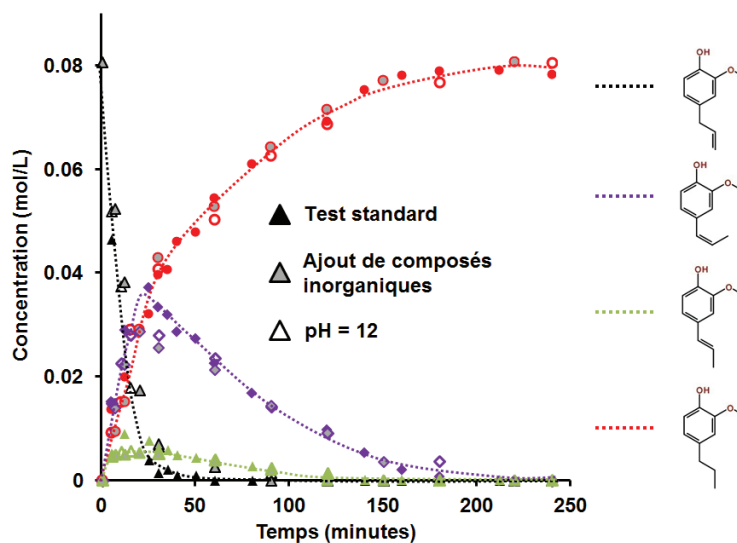
L'hydrogénation de l'eugénol par le Pt/C en présence d'éthanol est limitée puisque seule la double liaison C=C est hydrogénée, alors que les groupements hydroxyles, méthoxyles ainsi que le noyau aromatique ne sont pas impactés dans ces conditions. Les énergies de dissociation des liaisons Ar-O sont néanmoins très élevées (422 et 468 kJ/mol pour Ar-OR et Ar-OH respectivement) et les éthers ainsi que les alcools aromatiques sont plus difficilement désoxygénables que leurs équivalents aliphatiques <sup>9</sup>. Il semble important de mentionner que le 2-méthoxy-4-propylphénol est le deuxième composé le plus important (≈12 %) formé lors d'expériences d'hydrogénation de la lignine (2 MPa H<sub>2</sub>) dans un mélange éthanol/eau en présence d'un catalyseur phosphide de tungstène <sup>17</sup>. Dans le cas présent, aucun hydrogène gazeux n'a été introduit dans le milieu réactionnel mais le platine semble capable de catalyser l'oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde pour libérer de l'hydrogène in-situ car de l'acétaldéhyde a été identifié en GC-MS lors de test en présence de catalyseur alors que cela n'a jamais été le cas pour les tests sans catalyseur.

Plusieurs autres études effectuées sur des molécules modèles de lignine mentionnent que des liaisons C-O peuvent être cassées et le noyau aromatique hydrogéné en utilisant une forte pression d'hydrogène et des catalyseurs à base de Molybdène (CoMo <sup>18</sup>, NiMo sulphatés <sup>19</sup>) ou de type Nickel de Raney <sup>20,21</sup>. Il est également important de noter que dans certaines études le rapport réactif/catalyseur est très faible <sup>21</sup>. En effet, 1 ou 2 mmol d'éther aromatique ou de phénol (environ 0.2 g) réagit en présence de 1 g de Nickel de Raney, ce qui peut soulever la question de la désoxygénation catalytique par l'effet du nickel ou résultant de l'oxydation stoechiométrique du nickel par le substrat. En effet, Zn, Fe ou Mn sous forme de poudre métallique peuvent réagir comme réducteurs stoechiométriques pour la déoxydéshydratation de polyols comme le 1,2-décane-1,2-diol ou le 1-phényl-1,2-éthane-1,2-diol, conduisant à la formation de composés désoxygénés mais avec une formation conjointe d'oxydes métalliques <sup>22</sup>.

---

### 5.2.3 Tests en présence de composés inorganiques et en conditions basiques

La biomasse d'origine végétale contient des quantités relativement importantes de composés minéraux, parmi lesquels les plus abondants sont le potassium, le calcium et des ions phosphates <sup>1</sup>. Afin de vérifier leur effet éventuel d'empoisonnement sur le catalyseur Pt/C, la conversion hydrothermale de l'eugénol en milieu eau/éthanol a été effectuée en ajoutant des sels de ces éléments dans le milieu réactionnel.

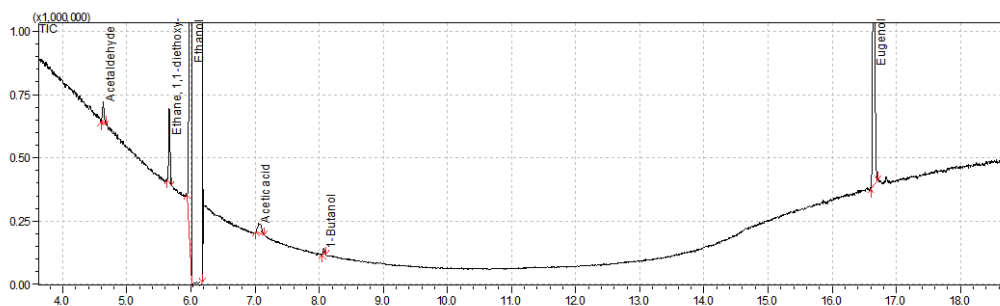


**Figure 5.6** Tests de réactivité de l'eugénol en présence de poisons dans le milieu réactionnel. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 45 vol.% en éthanol, 53.75 vol.% en eau, 250 °C, P=60 bar, 75 mg Pt/C.

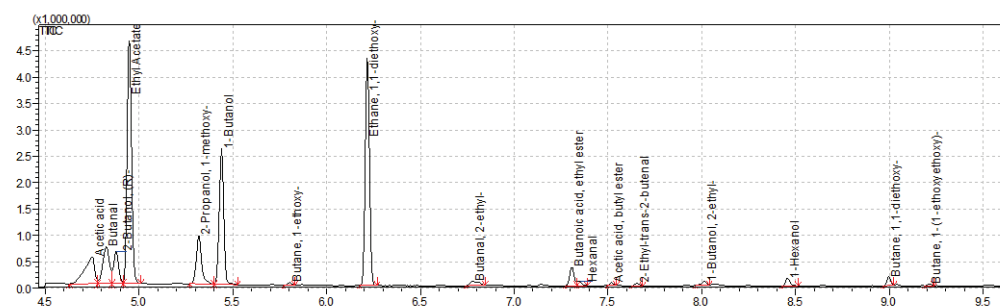
La **Figure 5.6** présente la réactivité de l'eugénol en conditions standard (marqueurs pleins) ainsi que l'effet d'ajout de base (KOH) jusqu'à pH=12 (marqueurs vides) et l'effet d'ajout de sels inorganiques ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  et  $\text{K}_2\text{H}(\text{PO}_4)$ ) afin d'atteindre 4 %<sub>pds</sub> de composés inorganiques par rapport au substrat dans le milieu réactionnel (marqueurs grisés). Il ressort de cette étude que l'ajout de sels inorganiques ainsi que l'augmentation du pH dans ces conditions de réaction n'impacte nullement la transformation de la molécule modèle que ce soit en terme de vitesses ou de sélectivité. Si ces sels sont utiles pour favoriser la dépolymérisation de la biomasse, ils peuvent donc être ajoutés sans affecter les performances du catalyseur qui assure la transformation de l'eugénol.

#### 5.2.4 Produits de transformation de l'éthanol seul en présence de Pt/C

Si l'eugénol subit une transformation dans de telles conditions réactionnelles, il est également important de noter que l'éthanol, en présence de Pt/C, réagit lui aussi et se transforme partiellement en différents produits dérivés tels que des acides, des esters mais aussi des aldéhydes. La **Figure 5.7** montre un chromatogramme obtenu dans le cas d'un test avec l'eugénol à 250 °C en début de réaction en présence de catalyseur Pt/C et la **Figure 5.8** montre un chromatogramme obtenu dans le cas d'un test avec de l'éthanol seul mélangé à de l'eau dans l'autoclave toujours en présence de Pt/C après 3 heures de réaction.



**Figure 5.7** Chromatogramme d'un test sur l'eugénol en début de réaction à 250 °C en présence de Pt/C.



**Figure 5.8** Chromatogramme d'un test à 250 °C : mélange éthanol/eau en présence de Pt/C après 3 heures, pas d'eugénol.

La **Figure 5.7** montre que l'éthanol réagit dans le milieu et forme notamment de l'acétaldéhyde qui est présent dès le début de la réaction



avec l'eugénol. Ce résultat suggère que l'éthanol est déshydrogéné dans les conditions réactionnelles et peut libérer de l'hydrogène in-situ. L'acétaldéhyde se décompose assez facilement en CH<sub>4</sub> et CO, ce dernier pouvant réagir avec l'eau par la réaction du gaz à l'eau pour former H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub><sup>23</sup>.



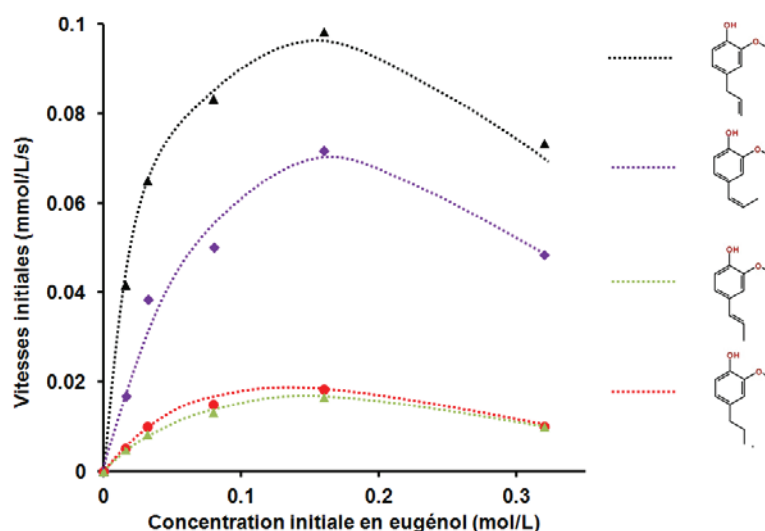
Une analyse de la phase gaz a également été effectuée, de l'hydrogène et de petites quantités de CO<sub>2</sub> et de CO ont également été détectées. Ainsi le reformage en phase liquide de l'éthanol contribue probablement à la production d'hydrogène dans nos conditions réactionnelles

La **Figure 5.8** montre que divers composés organiques sont aussi formés en petite quantité au cours de la réaction de l'éthanol, ainsi, des alcools plus lourds (butanol, hexanol...), des acides (acide acétique, butanoïque...), des esters (ester d'éthyle et de butyle), des éthers mais aussi des aldéhydes (acétaldéhyde, butanal, hexanal...) sont formés lors d'un test. La réaction de Guerbet peut notamment expliquer la formation d'alcools supérieurs. Dans cette réaction, l'alcool est d'abord oxydé en aldéhyde et libère de l'hydrogène in-situ. Ces intermédiaires peuvent ensuite réagir par condensation aldolique puis forment un aldéhyde vinylique qui pourra ensuite être hydrogéné et réduit par le catalyseur, formant un alcool C<sub>2n</sub> à partir de deux alcools C<sub>n</sub>. Les réactions de Cannizzaro et de Tischenko sont des réactions compétitives à la réaction de Guerbet et conduisent respectivement aux acides et esters correspondants.

## 5.2.5 Etude cinétique

### 5.2.5.1 Influence de la concentration initiale en eugéno1

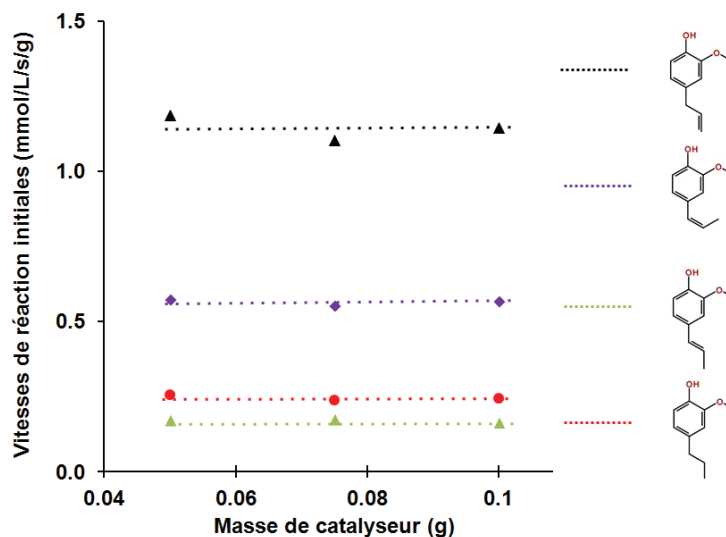
L'influence de la concentration en eugéno1 sur les vitesses initiales de disparition de l'eugéno1 et d'apparition des produits est montrée dans la **Figure 5.9**. Les vitesses de réaction augmentent linéairement avec les concentrations initiales en eugéno1 jusqu'aux alentours de 0.1 mol/L puis ont tendance à diminuer à des concentrations plus hautes. Cela suggère une adsorption compétitive de deux réactifs, l'eugéno1 et l'éthanol, sur un même type de site. L'augmentation de la concentration initiale en eugéno1 conduit à une répartition plus optimale des deux espèces adsorbées augmentant de fait les vitesses de réaction jusqu'à ce que la concentration de surface en eugéno1 soit trop élevée et ne permette pas une adsorption d'éthanol suffisante sur les sites induisant une diminution des vitesses de réaction aux plus fortes concentrations en eugéno1. Pour cette raison, l'étude cinétique réalisée a été effectuée avec une concentration initiale en eugéno1 de 1.25 vol.% (0.079 mol/L).



**Figure 5.9** Effet de la concentration initiale en eugéno1 sur les vitesses de réaction Conditions : 0.25-5 vol.% en eugéno1 (0.016-0.323 mol/L), 45 vol.% en éthanol,  $V_{total}=150$  mL, 75 mg Pt/C, 250 °C,  $P = 60$  bar.

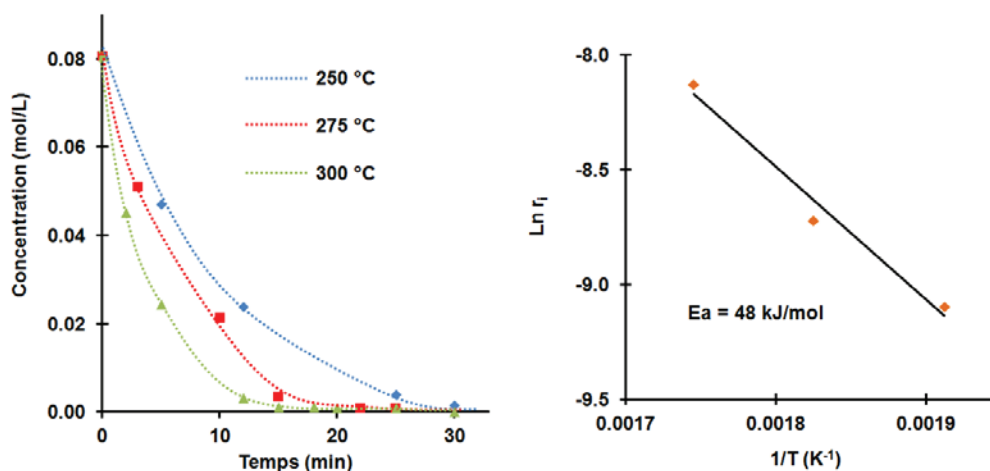
### 5.2.5.2 Influence de la quantité de catalyseur

Afin de vérifier que la réaction n'a pas lieu en régime diffusionnel dans nos conditions, l'effet de la quantité de catalyseur sur la conversion de l'eugénol a été étudié. La **Figure 5.10** montre les vitesses initiales de disparition de l'eugénol et de formation des produits (exprimées par quantité de catalyseur) en fonction de la charge de catalyseur. Ces vitesses initiales par unité de masse de catalyseur sont constantes aux trois charges de catalyseurs étudiées. Pour cette raison, il peut être admis que la réaction a lieu en l'absence de limitations diffusionnelles externes ; des tests effectués à différentes vitesses d'agitation n'ayant par ailleurs montré aucune variation des vitesses de réaction. Une estimation des limites diffusionnelles internes a également été effectuée, selon les conditions utilisées, le module de Weisz estimé se situe à des valeurs comprises entre  $5 \cdot 10^{-4}$  et  $1 \cdot 10^{-3}$  sachant qu'en dessous de  $8 \cdot 10^{-2}$ , ces limitations dues aux pores sont inférieures à 5 %.



**Figure 5.10** Effet de la quantité de catalyseur sur les vitesses initiales de disparition de l'eugénol et d'apparition des produits. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 45 vol.% en éthanol, 53.75 vol.% en eau, 250 °C, P=60 bar.

### 5.2.5.3 Influence de la température



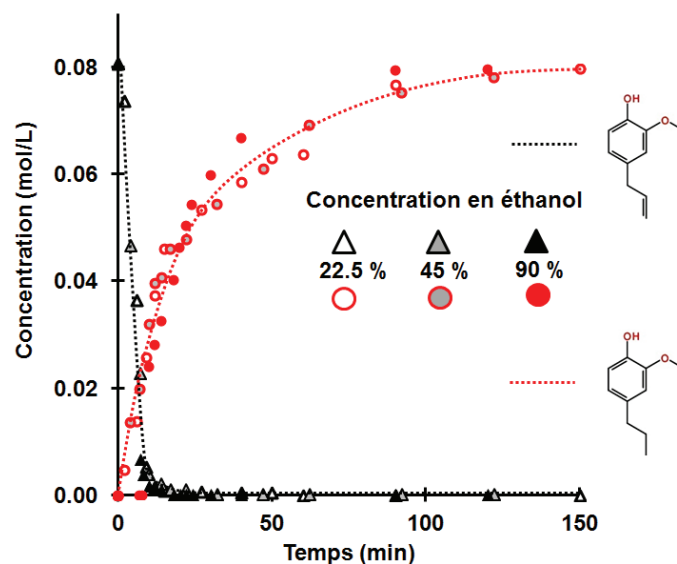
**Figure 5.11** Profil de disparition de l'eugéno1 à 3 températures différentes (P=60, 80, 120 bar respectivement). Conditions : 1.25 vol% eugéno1, 45 vol% éthanol, 53.75 vol% eau.

L'effet de la température sur les vitesses de réaction de l'eugéno1 est montré dans la **Figure 5.11**. Comme attendu, l'eugéno1 est transformé plus rapidement lorsque l'on augmente la température. Cependant le produit obtenu est toujours le même (2-méthoxy-4-propylphénol). L'énergie d'activation apparente pour la transformation de l'eugéno1 a été calculée par la loi d'Arrhénius est la valeur estimée est de 48 kJ/mol, ce qui est cohérent avec la valeur de l'énergie d'activation apparente pour la réaction de transformation de l'eugéno1 en isoeugéno1 catalysée par RhCl<sub>3</sub> (catalyse homogène), dans l'éthanol qui vaut 42.6 kJ/mol<sup>24</sup>.

### 5.2.5.4 Influence de la concentration initiale et de la nature de l'alcool.

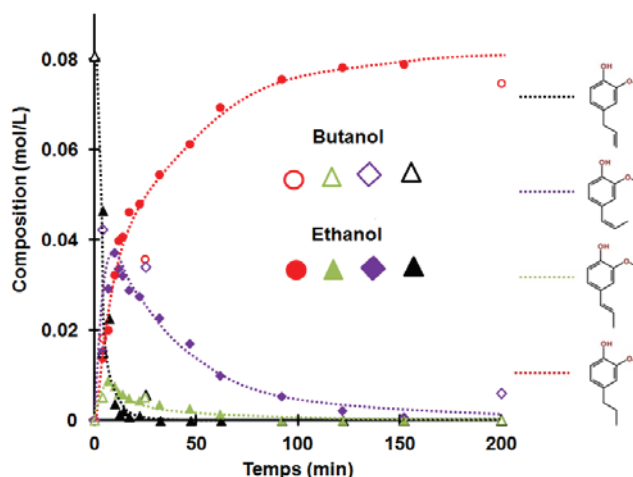
L'effet de la concentration en éthanol sur le profil de réaction est présenté dans la **Figure 5.12**. En changeant la concentration en éthanol de 22.5 % à 90 %, les vitesses de réaction ne sont pas fortement impactées, la disparition de l'eugéno1 (ou l'apparition du 2-méthoxy-4-propylphénol)

semble légèrement plus rapide à haute concentration en éthanol (pour une meilleure lecture des résultats, les profils de concentration des isomères Z et E ne sont pas présentés dans la figure ci-après, ils sont très similaires dans les trois expériences). La pression autogène développée à 250 °C dans l'autoclave est différente selon la concentration en éthanol du mélange (50, 60, 70 bar à 22.5, 45 et 90 vol.% en éthanol respectivement) mais ce paramètre n'impacte pas fortement la réaction de transformation de l'eugénol, ce qui suggère que les produits en phase gaz ne sont pas impliqués dans la réaction et que l'éthanol est toujours en large excès.



**Figure 5.12** Effet de la concentration en éthanol sur la composition des produits. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 22.5, 45 ou 90 vol.% en éthanol (50, 60, 70 bar respectivement)  $V_{total}$  = 150 mL, 250 °C, 75 mg Pt/C.

Afin de savoir si la nature de l'alcool en tant que donneur d'hydrogène a un effet sur la réaction, il a été défini de conduire une expérience en substituant l'éthanol généralement utilisé par du n-butanol. Il en résulte que le n-butanol conduit à une formation plus lente du produit hydrogéné (2-méthoxy-4-propylphénol) mais ne modifie pas significativement le chemin de réaction. Voir la **Figure 5.13**.

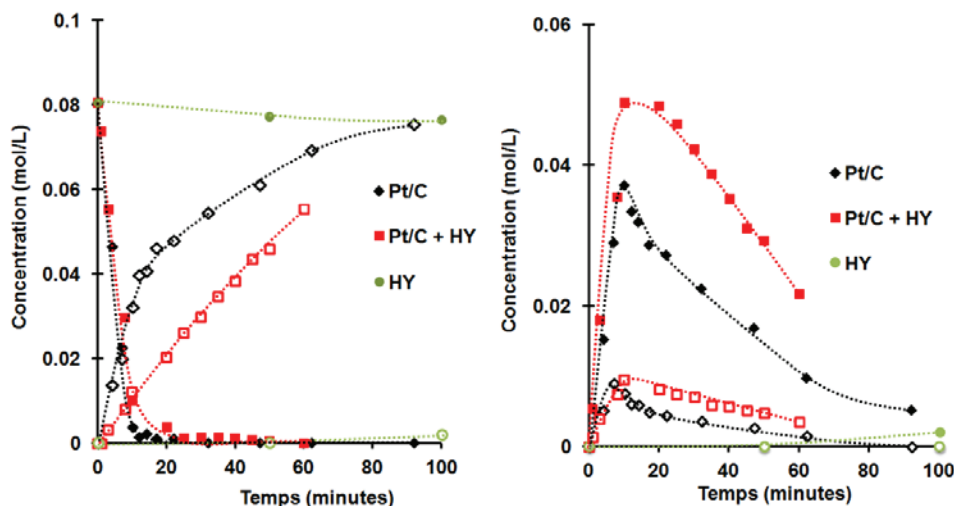


**Figure 5.13** Effet de l'alcool utilisé comme donneur d'hydrogène sur le profil de réaction des produits. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 45 vol.% en alcool, 53.75 vol.% en eau, 75 mg de Pt/C, 250 °C, P=60 bar avec l'éthanol, P= 35 bar avec le n-butanol.

#### 5.2.5.5 Influence de l'ajout de zéolithe sur la transformation de l'eugénol.

Il a été montré que l'eugénol pouvait subir des réactions d'hydrodésoxygénation (clivage des liaisons C-O sur les groupements méthoxyles et hydroxyles) en phase aqueuse à 240 °C sous une pression de 5 Mpa de H<sub>2</sub> en présence de catalyseur Pd/C combiné à une zéolithe de type HZSM-5<sup>25</sup>. En l'absence de HZSM-5, le groupement propényle et le noyau aromatique ont été majoritairement hydrogénés, mais les groupements méthoxyles et hydroxyles n'ont pas pu être retirés. Il a également été démontré que le phénol peut être hydrosésoxygéné à 250 °C sous 15 bar d'hydrogène en présence de Pd(1%)/HY-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme catalyseur. (ratio H<sub>2</sub> : Phénol = 100)<sup>26</sup>. Pour ces raisons, l'effet de l'ajout de zéolithe de type HY comme co-catalyseur dans les conditions de réaction habituellement utilisées dans ce travail (l'éthanol étant le donneur d'hydrogène, aucun gaz réducteur n'étant utilisé) a été étudié.

La **Figure 5.14** compare les profils de réaction obtenus avec les catalyseurs Pt/C, HY et un mélange HY+Pt/C.



**Figure 5.14** Comparaison des profils de réaction en présence de Pt/C (75mg), Pt/C + HY (375 mg), HY (375 mg). A gauche eugénol (symboles pleins) et produit d'hydrogénation (symboles vides). A droite produits d'isomérisation Z (symboles pleins) et E (symboles vides). Conditions : 1.25 vol.% d'eugénol, 45 vol.% d'éthanol, 53.75 vol.% d'eau, 250 °C, P=60 bar.

Dans leurs travaux portant sur l'hydrodésoxygénation de l'eugénol, Zhang et al. <sup>25</sup> ont montré que l'activité des zéolithes sur les réactions d'HDO est fonction de l'acidité des zéolithes qui est à son maximum pour un ratio Si/Al=12.5 pour une zéolithe HZSM-5. Ce ratio Si/Al a donc été utilisé pour mener notre étude.

La zéolithe HY ne montre pas d'activité particulière. Les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus sans catalyseur.

Les solides acides comme les zéolithes, les silices-alumine et les zircons sulphatées sont connus pour catalyser l'isomérisation des oléfines. Néanmoins, la zéolithe HY seule n'est pas active pour l'isomérisation de l'eugénol dans ces conditions de réaction.

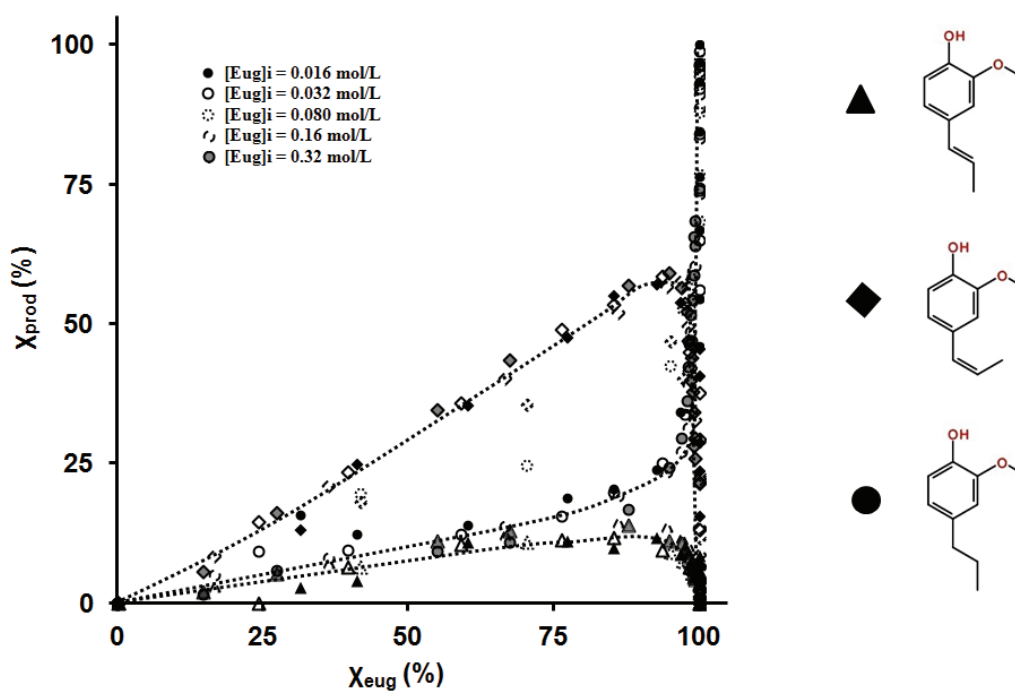
Quand la zéolithe est combinée avec du Pt/C, la vitesse de disparition initiale de l'eugénol est similaire au test avec Pt/C utilisé seul mais le produit d'hydrogénation est formé plus lentement ce qui conduit à une accumulation plus importante des produits d'isomérisation. HY semble inhiber la réaction d'hydrogénation, il est possible qu'elle adsorbe les produits d'isomérisation plus fortement que le Pt/C.

## 5.2.6 Modélisation et mécanisme réactionnel

Les résultats des tests obtenus pour la conversion de l'eugénol ont été modélisés. Premièrement un modèle a dû être déterminé, puis certains paramètres de ce modèle ont été fixés par des données issues de la littérature, finalement certains paramètres ont été estimés. La section qui suit présente les principaux résultats issus de cette modélisation.

### 5.2.6.1 Détermination du modèle

La **Figure 5.15** qui suit montre les rendements en isomères Z, E et produits d'hydrogénation en fonction de la conversion en eugénol pour tous les tests.

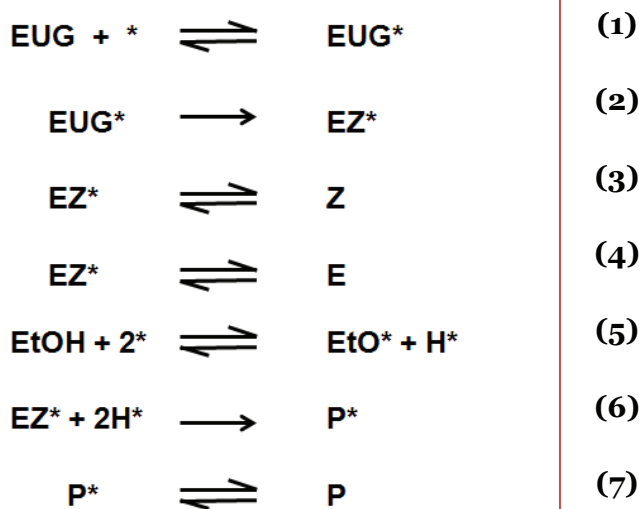


**Figure 5.15** Rendements des produits de réaction en fonction de la conversion en eugénol pour toutes les concentrations étudiées.



Une augmentation linéaire des isomères et du produit d'hydrogénation est observée entre 0 et 85 % de conversion. A des conversions supérieures à 90 % une diminution subite des rendements en isomères est observée parallèlement à une forte augmentation du rendement en P. Le rapport Z/E est constant et toujours aux environs de 4,7. Ce rapport constant entre la production des deux isomères indique que la transformation de l'isomère Z et E et E en Z est rapide et a atteint l'équilibre thermodynamique. Le chemin réactionnel peut être décrit comme un procédé en deux étapes qui consiste en l'isomérisation de l'eugénol en deux produits de forme Z et E suivi dans un deuxième temps par la conversion de ces deux isomères en un produit dont la chaîne propyle est hydrogénée. Cette dernière réaction nécessite un donneur d'hydrogène qui semble être l'éthanol car de l'acétaldéhyde a pu être détecté en GC/MS, cette formation d'acétaldéhyde n'a cependant pas pu être quantifiée car ce dernier est gazeux à température ambiante et est donc présent sous forme dissoute dans le liquide peu de temps après le prélèvement mais s'en évapore rapidement.

Les étapes suivantes ont été considérées pour le modèle :



La conversion de l'espèce éthoxy adsorbée (EtO\*) en acétaldéhyde (EtO\*+ \*  $\rightarrow$  acétaldéhyde + H\*+ \*) n'a pas été prise en compte car comme dit précédemment l'acétaldéhyde n'a pu être détecté que qualitativement et l'éthanol est en large excès. Dans le schéma réactionnel ci-dessus, le symbole \* indique un atome de surface de platine qui agit comme site actif. La quantité d'atomes de surface de platine a été déterminée par chimisorption volumétrique de l'hydrogène sur le catalyseur, une valeur de  $1.1 \times 10^{-2}$  mol/kg<sub>cat</sub> a pu être déduite de cette mesure. Dans le modèle ci-dessus la théorie de Langmuir-Hinshelwood a été supposée pour tous les composés en présence.

#### 5.2.6.2 Optimisation des paramètres

Afin de déterminer des vitesses de réaction intrinsèques, les équilibres d'adsorption désorption sur le platine ont été fixés à partir de valeurs trouvées dans la littérature pour les étapes 1, 3, 5 et 7. La constante d'équilibre de l'étape 4 a été estimée, celle-ci est liée à la constante d'équilibre de l'isomérisation.

Les constantes des deux étapes restantes correspondent aux constantes de vitesse des étapes de surface, 2 et 6 ont donc été estimées par une analyse de régression comprenant toutes les expériences en même temps.

#### 5.2.6.3 Estimation des paramètres

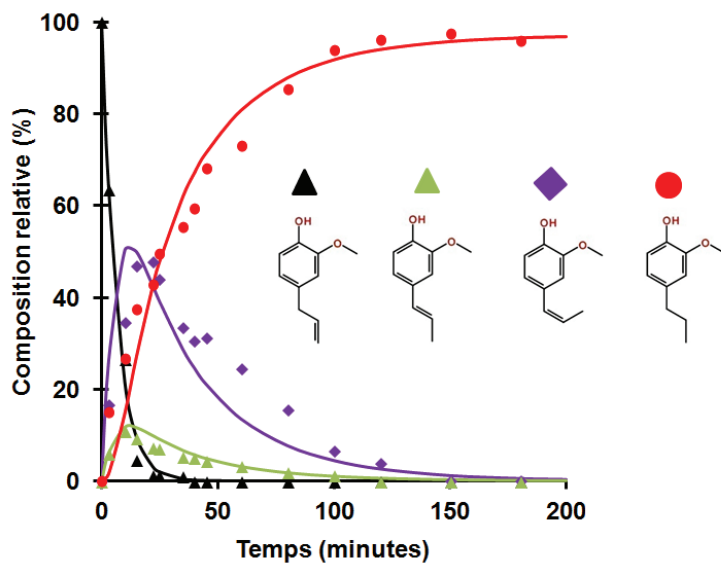
Les paramètres ainsi estimés avec leur intervalle de confiance de 95 % sont données dans le **Tableau 5.1**. Tous les paramètres ont pu être estimés avec une bonne précision et aucune corrélation n'a été relevée entre les différents paramètres. Une valeur-F (F-Value) supérieure à 3000 a été calculée, qui confirme une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et le modèle. Une comparaison entre le

modèle et les données expérimentales est donnée dans les figures qui suivent, le modèle est représenté par les traits plein, les marqueurs correspondant aux points expérimentaux. Une comparaison entre le modèle et les vitesses initiales expérimentales est donnée dans la **Figure 5.16**.

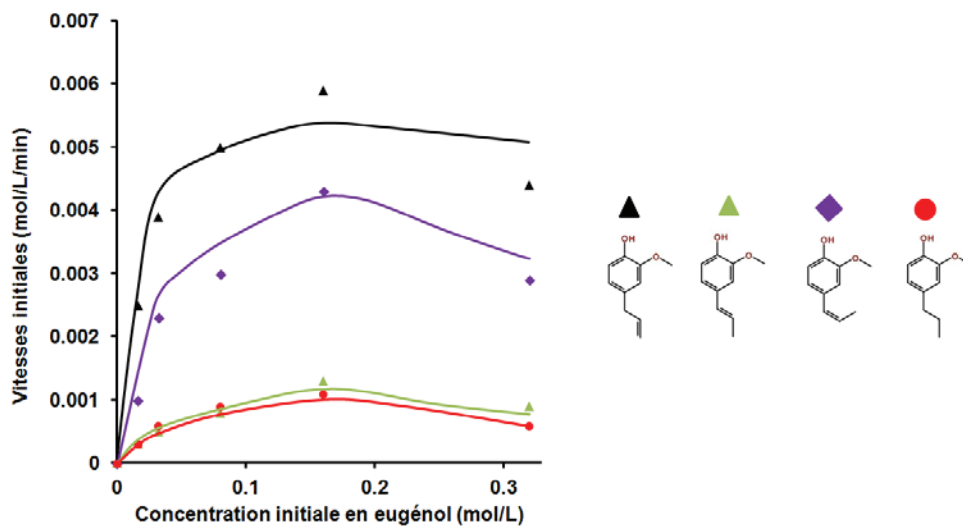
En supposant une même enthalpie d'adsorption pour les deux isomères E et Z, une enthalpie de réaction de 11 kJ/mol a pu être calculée pour l'isomérisation entre Z et E. L'énergie d'activation apparente de la conversion de l'eugénol de 48 kJ/mol correspond donc à une enthalpie d'adsorption de l'eugénol de -70 kJ/mol ainsi qu'à une énergie d'activation intrinsèque de 96 kJ/mol pour l'étape de surface 2.

**Tableau 5.1** Paramètres fixés et estimés pour les différentes étapes réactionnelles. Les paramètres estimés sont donnés avec un intervalle de confiance de 95 %.

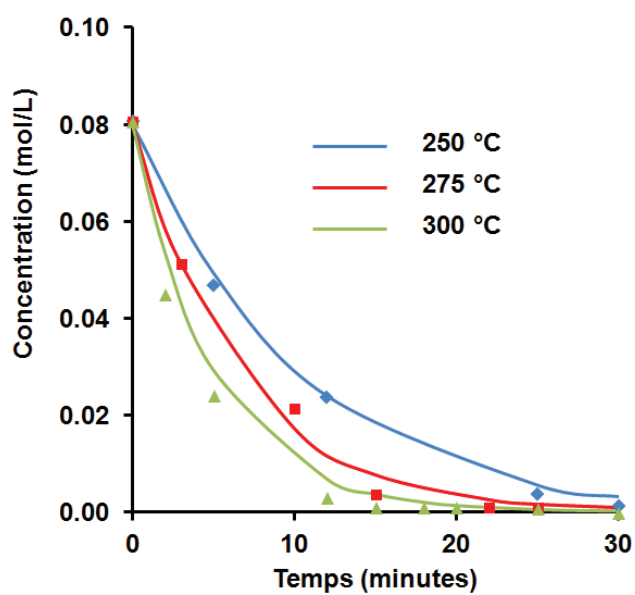
| Constantes de vitesse à 250 °C<br>(mol/kg/s) |               | Energies d'activation (kJ/mol)   |             |
|--|---------------|----------------------------------|-------------|
| $k_2$  | $1.9 \pm 0.3$ | $E_2$                            | $83 \pm 14$ |
| $k_6$  | $4.0 \pm 0.5$ | $E_6$                            | $96 \pm 13$ |
| Constantes d'équilibre (kPa <sup>-1</sup> )  |               | Enthalpies d'adsorption (kJ/mol) |             |
| $K_{EUG}^{27}$                               | 62.2          | $\Delta H_{EUG}$                 | 70          |
| $K_Z^{27}$                                   | 62.2          | $\Delta H_Z$                     | 70          |
| $K_4$  | $15.5 \pm 1$  | $\Delta H_4$                     | $76 \pm 5$  |
| $K_P^{27}$                                   | 62.2          | $\Delta H_P$                     | 70          |
| $K_{EtOH}^{28}$                              | 0.88          | $\Delta H_{EtOH}$                | 29          |



**Figure 5.16** Profil de transformation en fonction du temps avec du Pt/C. Le modèle est en trait plein, les données expérimentales sont représentées par des marqueurs. Conditions : 1.25 vol.% en eugénol, 45 vol.% en éthanol, 53.75 vol.% en eau, 250 °C, P=60 bar, 75 mg Pt/C.



**Figure 5.17** Comparaison entre les vitesses initiales de réaction expérimentales (marqueurs) et celles calculées par le modèle (traits pleins).



**Figure 5.18** Comparaison entre les profils de disparition expérimentaux (marqueurs) et modélisés (traits pleins) de l'eugéno1 à 3 températures différentes (P=60, 80, 120 bar respectivement). Conditions : 1.25 vol% eugéno1, 45 vol% éthanol, 53.75 vol% eau.

---

### 5.3 Conclusion

La conversion hydrothermale de l'eugénol sur catalyseur à des températures comprises entre 250 et 300°C dans un mélange eau/éthanol sans gaz réducteur a été étudiée en utilisant différents catalyseurs. Le catalyseur testé le plus actif est un Pt/C (2 %<sub>pds</sub>). Dans ces conditions, la double liaison C=C de la chaîne propényle est hydrogénée, les groupements hydroxyles et méthoxyles ne réagissant pas. L'addition de catalyseur zéolithe HY n'a pas d'effet sur ces groupements très stables et difficiles à éliminer. La réaction peut-être décrite en deux étapes. La première étape est l'isomérisation de la double liaison située sur la chaîne alkyle de l'eugénol. Une seconde étape consiste ensuite en l'hydrogénation de cette double liaison, l'hydrogène étant dans ce cas fourni par l'éthanol qui est converti en acétaldéhyde. Une étude cinétique a été menée avec le catalyseur Pt/C. Les cinétiques de cette réaction en deux étapes peuvent être décrites en utilisant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood dans lequel tous les composants sont en équilibre de quasi-adsorption sur un seul type de site (Pts). Les vitesses de réaction des étapes de surface étant limitantes, elles contrôlent la vitesse de réaction globale.

---

## Références

1. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. a, Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews* **110**, 3552–99 (2010).
2. Toor, S. S., Rosendahl, L. & Rudolf, A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy* **36**, 2328–2342 (2011).
3. Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R. & King, D. a. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **21**, 506–523 (2013).
4. Nguyen, T. D. H. *et al.* Catalytic depolymerisation and conversion of Kraft lignin into liquid products using near-critical water. *The Journal of Supercritical Fluids* **86**, 67–75 (2014).
5. Peterson, A. *et al.* Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy & Environmental Science* **1**, 32 (2008).
6. Van Rossum, G., Zhao, W., Castellvi Barnes, M., Lange, J.-P. & Kersten, S. R. a Liquefaction of lignocellulosic biomass: solvent, process parameter, and recycle oil screening. *ChemSusChem* **7**, 253–9 (2014).
7. Hu, S., Luo, X. & Li, Y. Polyols and Polyurethanes from the Liquefaction of Lignocellulosic Biomass. *ChemSusChem* **7**, 66–72 (2014).
8. Feng, S., Yuan, Z., Leitch, M. & Xu, C. C. Hydrothermal liquefaction of barks into bio-crude – Effects of species and ash content/composition. *Fuel* **116**, 214–220 (2014).
9. Wang, H., Male, J. & Wang, Y. Recent Advances in Hydrotreating of Pyrolysis Bio-Oil and Its Oxygen-Containing Model Compounds. (2013).
10. Güvenatam, B., Kurşun, O., Heeres, E. H. J., Pidko, E. a. & Hensen, E. J. M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts. *Catalysis Today* **233**, 83–91 (2014).
11. Li, X. *et al.* Influence of crystal size of HZSM-5 on hydrodeoxygenation of eugenol in aqueous phase. *Catalysis Communications* **56**, 123–127 (2014).

12. Ohta, H., Feng, B., Kobayashi, H., Hara, K. & Fukuoka, A. Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into n-propylbenzene in water by Pt-Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today* **234**, 139–144 (2014).
13. Huynh, T. M. *et al.* Hydrodeoxygenation of Phenol as a Model Compound for Bio-oil on Non-noble Bimetallic Nickel-based Catalysts. *ChemCatChem* **6**, 1940–1951 (2014).
14. Jin, S. *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of anisole as lignin model compound over supported nickel catalysts. *Catalysis Today* **234**, 125–132 (2014).
15. Lamonier, J.-F. *et al.* Catalytic Removal of Toluene in Air over Co–Mn–Al Nano-oxides Synthesized by Hydrotalcite Route. *Catalysis Letters* **118**, 165–172 (2007).
16. Yanik, J., Ebale, S., Kruse, a, Saglam, M. & Yuksel, M. Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass. *Fuel* **86**, 2410–2415 (2007).
17. Ma, X., Tian, Y., Hao, W., Ma, R. & Li, Y. Production of phenols from catalytic conversion of lignin over a tungsten phosphide catalyst. *Applied Catalysis A: General* **481**, 64–70 (2014).
18. Jongerius, A. L., Bruijninx, P. C. a. & Weckhuysen, B. M. Liquid-phase reforming and hydrodeoxygenation as a two-step route to aromatics from lignin. *Green Chemistry* **15**, 3049 (2013).
19. Joffres, B. *et al.* Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. *Applied Catalysis B: Environmental* **145**, 167–176 (2014).
20. Wang, X. & Rinaldi, R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with Raney nickel and their implications for the conversion of lignin. *ChemSusChem* **5**, 1455–66 (2012).
21. Wang, X. & Rinaldi, R. A route for lignin and bio-oil conversion: dehydroxylation of phenols into arenes by catalytic tandem reactions. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **52**, 11499–503 (2013).
22. McClain, J. M. & Nicholas, K. M. Elemental Reductants for the Deoxydehydration of Glycols. (2014).
23. Newsome, D. S. The water-gas shift reaction. *Catalysis Reviews Science and Engineering* **21**, 275–318 (1980).
24. Ruzicka V. *et al.* Isomerization of eugenol to isoeugenol. *Reaction kinetics and catalysis letters* **33**, 471–476 (1987).



25. Zhang, C. *et al.* Aqueous-phase hydrodeoxygenation of lignin monomer eugenol: Influence of Si/Al ratio of HZSM-5 on catalytic performances. *Catalysis Today* **4**, 1–8 (2014).
26. Echeandia, S. *et al.* Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. An approach to O-removal from bio-oils. *Fuel* **117**, 1061–1073 (2014).
27. Saeys, M. *et al.* Density Functional Study of Benzene Adsorption on Pt (111). 7489–7498 (2002).
28. Alcalá, R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Sanchez-castillo, M. A. & Dumesic, J. A. Experimental and DFT Studies of the Conversion of Ethanol and Acetic Acid on. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 2074–2085 (2005).

## Chapitre 6

# Conversion hydrothermale de dimères représentatifs de liaisons intra-lignine

**CHAPITRE 6 .....161****CONVERSION HYDROTHERMALE DE DIMERES REPRESENTATIFS  
DE LIAISONS INTRA-LIGNINE.....161**

|  |     |
|--|-----|
| 6.1 Introduction.....  | 163 |
| 6.2 Benzylphényléther .....  | 164 |
| 6.2.1 Introduction.....  | 164 |
| 6.2.2 Profil de réaction du benzylphényléther.....   | 165 |
| 6.2.3 Influence de la concentration initiale en Benzylphényléther. ....                      | 167 |
| 6.2.4 Influence de la température .....  | 168 |
| 6.3 4-phénoxyphénol .....  | 170 |
| 6.3.1 Introduction.....  | 170 |
| 6.3.2 Profil de réaction du 4-phénoxyphénol .....  | 171 |
| 6.3.4 Influence de la température .....  | 172 |
| 6.4 Mélange de benzylphényléther et de 4-phénoxyphénol.....                                  | 174 |
| 6.5 Composés modèles de la liaison $\beta$ -O-4 .....  | 175 |
| 6.5.1 Introduction.....  | 175 |
| 6.5.2 Tests sur le 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone ...                 | 176 |
| 6.5.2.1 Profil de réaction du 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-<br>éthanone..... | 176 |
| 6.5.2.2 Influence de la température .....  | 177 |
| 6.5.3 Tests sur le guaiacylglycérol-bétaguaiacyléther .....                                  | 178 |
| 6.5.3.1 Profil de réaction du guaiacylglycérol-bétaguaiacyléther .....                       | 178 |
| 6.5.3.2 Influence de la température .....  | 180 |
| 6.6 Bisphénols A et F.....   | 181 |
| 6.6.1 Introduction.....  | 181 |
| 6.6.2 Tests sur le bisphénol A.....  | 182 |
| 6.6.2.1 Profils de réaction du bisphénol A.....  | 182 |
| 6.6.2.2 Influence de la concentration initiale en Bisphénol A.....                           | 184 |
| 6.6.2.3 Influence de la température .....  | 185 |
| 6.6.3 Tests sur le bisphénol F .....   | 186 |
| 6.6.3.1 Profil de réaction du bisphénol F.....   | 186 |
| 6.6.3.2 Influence de la température .....  | 187 |
| 6.7 Bibenzyle.....   | 188 |
| 6.8 Acide $\alpha$ -phénylcinnamique .....   | 189 |
| 6.8.1 Profils de réaction de l'acide $\alpha$ -phénylcinnamique.....                         | 190 |
| 6.8.2 Influence de la température .....  | 191 |
| 6.9 Récapitulatif/Discussion .....   | 192 |
| 6.10 Conclusion .....  | 194 |
| Références .....   | 195 |

---

## 6.1 Introduction

La lignine constitue une part importante de la matière organique. Elle peut être utilisée après transformation chimique, la plupart du temps en étant gazéifiée pour produire de l'hydrogène ou du gaz de synthèse alors même que ces motifs structuraux pourraient, après valorisation, être utilisés pour produire des combustibles liquides. Un des principaux freins à cette valorisation en carburants est dû à la faible stabilité chimique des produits de décomposition obtenus qui peuvent se recombinaison rapidement après dépolymérisation. Il est donc très important de mieux comprendre les chemins réactionnels de déconstruction du polymère de lignine et la structure des monomères obtenus doit être mieux définie.

Les liaisons de type phénoxy sont très importantes dans la lignine. Par exemple, dans le bois dur, 60 % des monomères phénoliques sont liés par ce type de liaison éther aryle-alkyle ( $\alpha$  et  $\beta$ -O-4).

Les liaisons éther de type aryle-aryle sont plus stables car elles bénéficient d'une stabilisation par les noyaux aromatiques mais peuvent représenter jusqu'à 10 % des liaisons inter-monomériques dans un polymère de lignine.

Afin d'étudier le comportement des liaisons éthers en milieu hydrothermal, quatre molécules modèles ont été choisies, le benzylphényléther représentant les liaisons  $\alpha$ -O-4, le 4-phénoxyphénol présentant une liaison 4-O-5 ainsi que deux molécules comportant une liaison aryle-alkyle  $\beta$ -O-4<sup>1</sup>.

Des liaisons de type carbone-carbone existent également dans la lignine à hauteur de 40 %, parmi ces liaisons, les types  $\alpha$ -1,  $\beta$ -1 et 5-5 sont les plus répandus. Afin de voir si les substituants portés par un carbone constitutif d'une liaison  $\alpha$ -1 influencent le clivage de cette liaison, deux molécules modèles ont été étudiées, le bisphénol A, où le carbone en  $\alpha$ -1 comporte deux substituants  $\text{CH}_3$ , et le bisphénol F qui est un carbone  $\text{CH}_2$ .

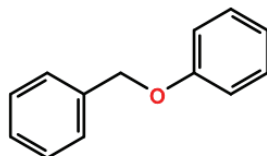
Le clivage de la liaison  $\beta$ -1 du bibenzyle a été étudié et l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique présentant également une liaison  $\beta$ -1 a été testé en conditions hydrothermales pour s'intéresser à la possibilité de décarboxyler sa fonction acide.

Comme dans le chapitre précédent, tous les tests ont été effectués sans ajout de gaz réducteurs mais en présence d'éthanol comme donneur d'hydrogène. L'effet d'un ajout de catalyseur hétérogène de type Pt/C (utilisé dans l'étude sur l'eugénol) sur les cinétiques de transformation dans le milieu réactionnel a été exploré. L'influence de la température a également été étudiée dans le but de déterminer des énergies apparentes d'activation du clivage des différentes liaisons.

## 6.2 Benzylphényléther

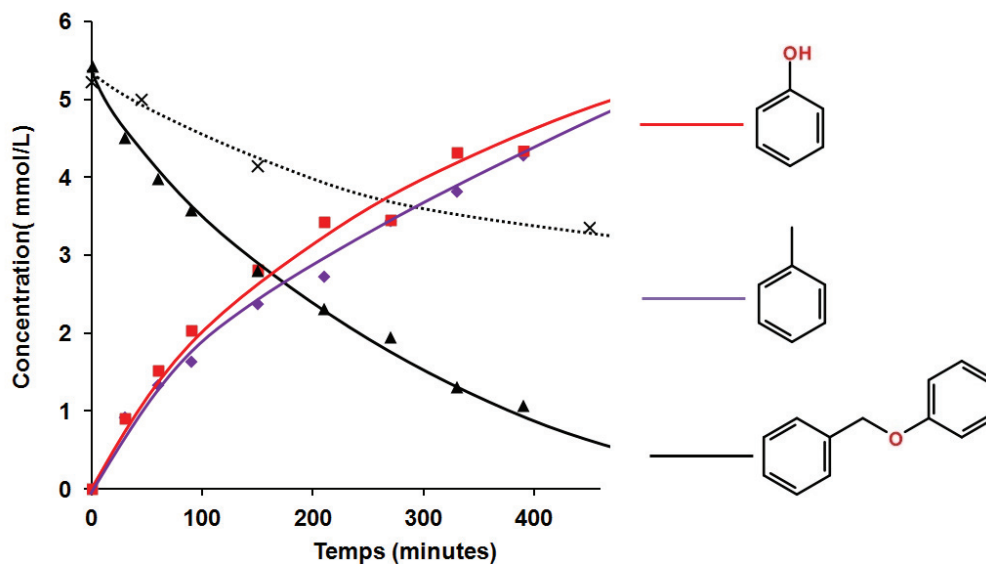
### 6.2.1 Introduction

Le benzylphényléther a été utilisé en tant que molécule modèle d'un dimère de lignine présentant une liaison  $\alpha$ -O-4. Le **Chapitre 2** a montré que cette molécule a déjà été utilisée plusieurs fois dans des études de conversion de molécules modèles de lignine ; le but étant ici de parvenir au clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 représentant une partie des liaisons connectant les monomères de lignine entre eux. Différentes concentrations initiales, températures ainsi que l'effet de l'ajout de Pt/C ont été étudiées.



**Figure 6.1** Molécule de Benzylphényléther.

## 6.2.2 Profil de réaction du benzylphényléther



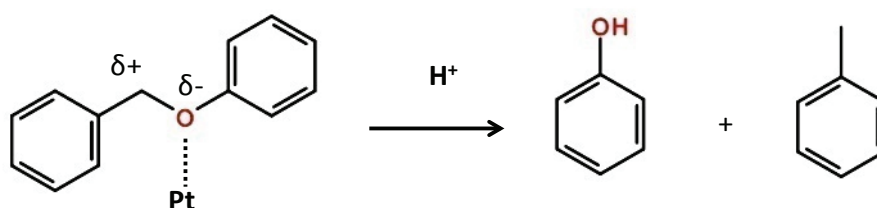
**Figure 6.2** Profil de transformation du BPE. Conditions : 1g/L BPE, 50 % eau / 50% éthanol, 300 °C, 120 bar, 2.5 %<sub>pds</sub> Pt/C.

La **Figure 6.2** montre le profil de réaction du benzylphényléther à 300 °C dans un mélange à volume équivalent d'eau et d'éthanol et en présence d'une quantité de catalyseur Pt/C équivalente à 2.5 %<sub>pds</sub> par rapport au substrat. La liaison  $\alpha$ -O-4 est clivée, ce clivage conduisant à la formation d'une molécule de phénol et d'une molécule de toluène en quantités équimolaires. Dans ces conditions de réaction, la transformation du benzylphényléther est quasi-totale après 7 heures. Sur la **Figure 6.2**, la courbe présentée en pointillé représente un test exécuté dans les mêmes conditions réactionnelles mais sans ajout de catalyseur : il est important de noter que la réaction suit dans ce cas une cinétique plus lente, la sélectivité n'étant pas impactée. L'ajout d'un catalyseur Pt/C a donc un effet bénéfique sur la vitesse de clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 dans ces conditions de réaction.

Différentes études menées sur la conversion des liaisons  $\alpha$ -O-4 dans l'eau supercritique suggèrent que ce clivage a lieu selon des voies parallèles d'hydrolyse et de pyrolyse <sup>2,3</sup>.

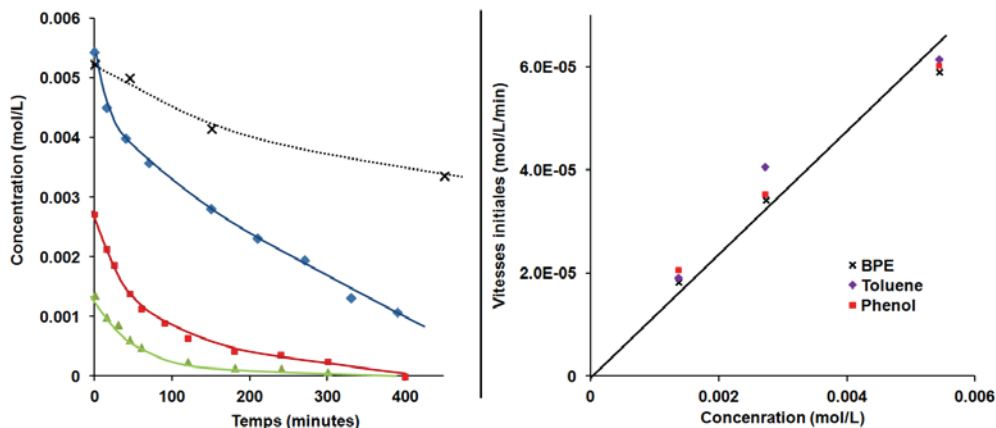
L'hydrolyse est un mécanisme hétérolytique conduisant dans le cas du benzyloxyphénylène à la formation d'alcool benzylique et de phénol. Par contre, si la liaison éther est clivée de façon homolytique comme dans le cas d'un mécanisme pyrolytique, deux radicaux phénoxy et benzyle sont formés. Ces radicaux étant très réactifs, ils peuvent réagir avec des radicaux hydrogène et produire dans ce cas du phénol et du toluène.

Un autre mécanisme de réaction pour le clivage de cette liaison  $\alpha$ -O-4 a été proposé<sup>4</sup>. Dans cette étude, les auteurs se sont intéressés à l'effet de l'ajout d'un sel alcalin de type carbonate et ont constaté que dans l'eau supercritique sans ajout de sels alcalins, c'est la voie passant par une hydrolyse et conduisant au phénol et à l'alcool benzylique qui est privilégiée. En revanche, à des températures plus basses et en présence de sels alcalins, un mécanisme conduisant à la formation de toluène et de phénol a été observé. Les conditions réactionnelles de la présente étude sont assez éloignées de l'étude précédemment citée, néanmoins un mécanisme selon lequel la molécule s'adsorbe sur le catalyseur puis est clivée par la présence d' $H^+$  dans le milieu est donc fortement envisagé selon le mécanisme présenté dans la **Figure 6.3** sans doute favorisé par la présence d'éthanol utilisé comme donneur d'hydrogène.



**Figure 6.3** Proposition de schéma réactionnel pour le clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4.

## 6.2.3 Influence de la concentration initiale en Benzylphényléther.



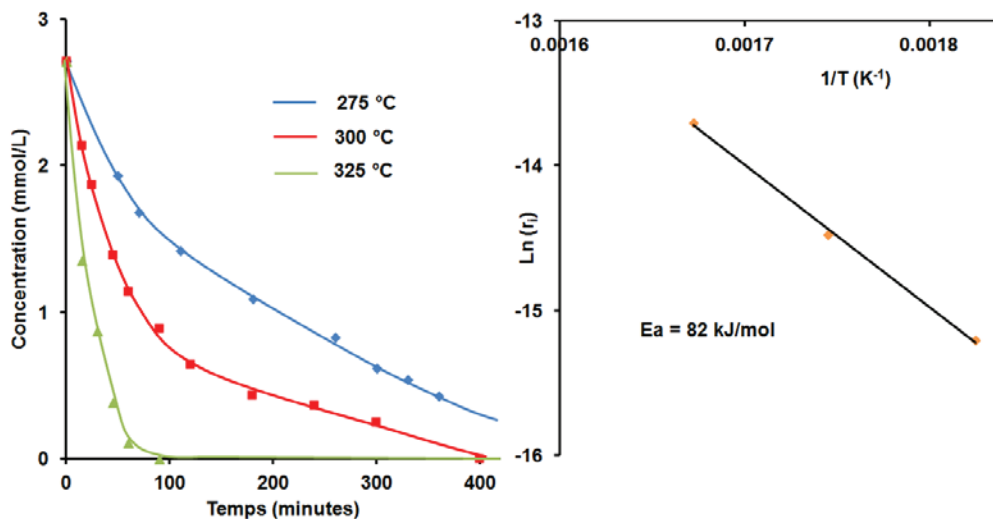
**Figure 6.4** Influence de la concentration initiale en benzylphényléther. Conditions : 0.25-1 g/L BPE, 50% eau / 50 % éthanol,  $V_{\text{total}}=150\text{mL}$ ,  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 120 bar, 2.5-10 %pds Pt/C.

La **Figure 6.4** présente, à  $300^{\circ}\text{C}$ , la conversion du benzylphényléther à trois concentrations différentes en présence de la même quantité de catalyseur Pt/C. Les vitesses de disparition du benzylphényléther et d'apparition du phénol ainsi que du toluène suivent une évolution linéaire en fonction de la concentration initiale en réactif, une molécule de benzylphényléther conduisant à la formation de toluène et de phénol toujours en quantités stoechiométriques. La vitesse de disparition du benzylphényléther et celles d'apparition des deux produits de réaction sont donc identiques. L'ordre apparent de la réaction est donc de 1.



#### 6.2.4 Influence de la température

Afin de savoir si la température de réaction joue un rôle sur la sélectivité de réaction, des tests à différentes températures ont été effectués, les résultats obtenus sont présentés dans cette section.



**Figure 6.5** Influence de température sur la conversion du benzylphényléther. Conditions : 0.5 g/L BPE, 80-120-180 bar, 50 % eau / 50 % éthanol, 5 %pds Pt/C.

La **Figure 6.5** présente l'influence de la température de réaction sur la conversion du benzylphényléther. En augmentant la température, la cinétique de réaction augmente mais les deux mêmes produits de réaction sont obtenus dans les mêmes proportions. La conversion du benzylphényléther est totale après 80 minutes à 325 °C alors qu'à 275 °C, plus de 10 % du benzylphényléther initial n'est pas encore converti après 7 heures de réaction. Dans les trois tests effectués présentés ci-dessus la sélectivité en toluène et en phénol avoisine les 100 %, aucun autre produit de réaction n'étant détecté en GC/MS.

En partant de l'équation :

$$v = k * e^{(-\frac{Ea}{RT})}$$

$$\text{On obtient : } \ln v = \ln k - \frac{Ea}{RT}$$

Finalement, en traçant  $\ln v = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , on obtient une droite de coefficient directeur  $\frac{-Ea}{R}$ , permettant ainsi de déterminer l'énergie d'activation apparente pour le clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4, cette droite est présentée dans la **Figure 6.5**, l'énergie d'activation apparente estimée étant de 82 kJ/mol.

He et al.<sup>5</sup> ont étudié le clivage de liaisons Aryles-Ethers en phase aqueuse en présence de Ni/SiO<sub>2</sub> et d'hydrogène sur différentes molécules parmi lesquelles figurent le benzylphényléther. Les produits de réaction majoritairement obtenus sont le toluène et le phénol, mais en présence de 6 bar d'hydrogène, du cyclohexanol et de la cyclohexanone sont également détectés (le cumul des 2 atteignant environ 5%).

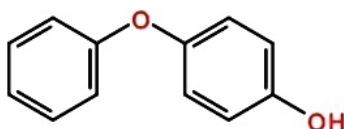
Cette étude a mené à l'obtention d'une énergie d'activation apparente pour le clivage de benzylphényléther. Celle-ci est légèrement plus basse que celle déterminée dans notre étude puisqu'elle se situe à 72 kJ/mol.

Il semble néanmoins important de mentionner que l'emploi de H<sub>2</sub> comme réducteur et non d'éthanol comme c'est le cas ici ainsi qu'une teneur en catalyseur très élevée (57 %<sub>pds</sub> par rapport au substrat) peut suggérer une voie chimique différente présentant donc une énergie d'activation elle aussi différente. Ces conditions sont cependant très éloignées de ce qui peut être envisagé à grande échelle et le rôle du catalyseur à une telle teneur peut être discuté.

## 6.3 4-phénoxyphénol

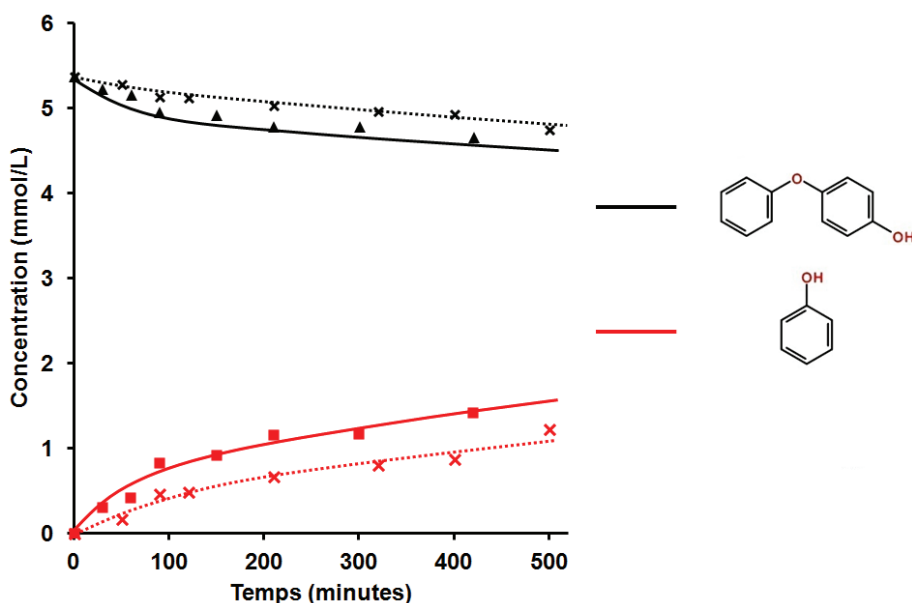
### 6.3.1 Introduction

Le 4-phénoxyphénol a été utilisé en tant que molécule modèle de lignine présentant une liaison 4-O-5, le but étant dans ce cas également d'investiguer le clivage de cette liaison représentant une partie des liaisons connectant les monomères de lignine entre eux. Différentes températures ont été étudiées, ainsi que l'effet de l'ajout de Pt/C. Comme évoqué précédemment, la liaison de type 4-O-5 présente au sein de la molécule de 4-phénoxyphénol semble plus stable qu'une liaison -O-4, car elle est de type aryle-aryle et bénéficie donc d'un effet stabilisateur direct des deux noyaux aromatiques.



**Figure 6.6** Molécule de 4-phénoxyphénol.

## 6.3.2 Profil de réaction du 4-phénoxyphénol



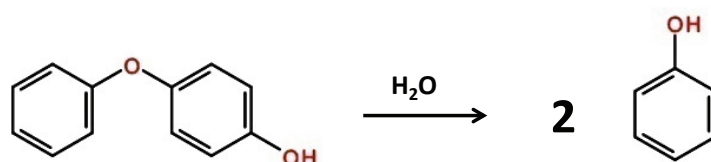
**Figure 6.7** Profil de transformation du 4-pp. Conditions : 1g/L 4-PP, 50 % eau / 50% éthanol, 325 °C, 180 bar, 2.5 %<sub>pds</sub> Pt/C. En pointillés : test dans les mêmes conditions sans catalyseur.

La **Figure 6.7** montre le profil de réaction du 4-phénoxyphénol (4-PP) à 325 °C dans un mélange à volume équivalent d'eau et d'éthanol et en présence d'une quantité de catalyseur Pt/C équivalente à 2.5 %<sub>pds</sub> par rapport au substrat. La liaison 4-O-5 est peu clivée, seul du phénol étant détecté comme produit de réaction. Compte tenu des quantités de phénol et 4-phénoxyphénol détectées, ce clivage semble conduire à la formation de deux molécules de phénol. Dans ces conditions de réaction, la transformation du 4-phénoxyphénol n'excède pas 15 % du total après 6 heures. Sur la **Figure 6.7**, la courbe présentée en pointillé représente un test exécuté dans les mêmes conditions réactionnelles mais en absence de catalyseur, il est important de noter que la réaction suit dans ce cas une cinétique légèrement plus lente, la sélectivité n'étant pas impactée. Néanmoins pour cette molécule, l'effet de l'ajout de catalyseur est nettement moins marqué que pour le benzylphényléther, l'incertitude dans les mesures étant à prendre en compte pour comparer ces deux

tests. L'ajout d'un catalyseur Pt/C n'améliore pas drastiquement la vitesse de cassure de cette liaison.

Plusieurs mécanismes de clivage des liaisons 4-O-5 ont été proposés dans la littérature en conditions sous et supercritiques, ces mécanismes dépendant fortement des conditions réactionnelles.

Néanmoins les résultats obtenus ici semblent suivre le même mécanisme que celui proposé par Siskin et al. <sup>6</sup> (voir **Figure 6.8**).

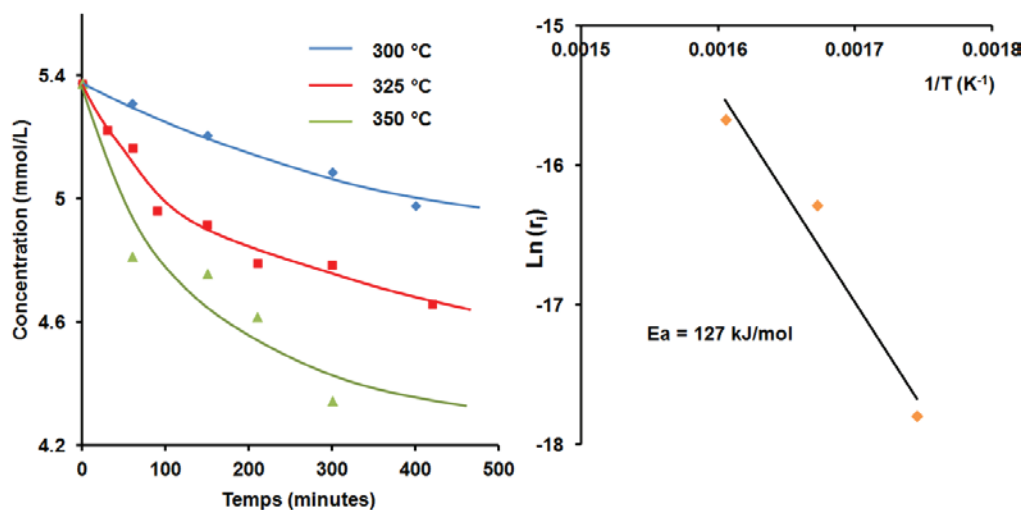


**Figure 6.8** Proposition de schéma réactionnel pour le clivage de la liaison 4-O-5 <sup>6</sup>.

Ce mécanisme n'est pas catalysé et il ressort de nos résultats que l'effet du catalyseur est très peu marqué dans ces conditions. Dans l'étude de Siskin et al., à 250 °C une formation de 2-phénoxyphénol résultant d'un réarrangement à hauteur de 12.3 % est observée. Cette formation tend à disparaître à des températures plus élevées puisqu'à 343 °C, seul 0.6 % est formé.

#### 6.3.4 Influence de la température

Dans le présent travail, différentes températures de réaction ont donc été testées afin de voir un éventuel effet sur les sélectivités ainsi que de déterminer une énergie d'activation pour le clivage de la liaison 4-O-5.



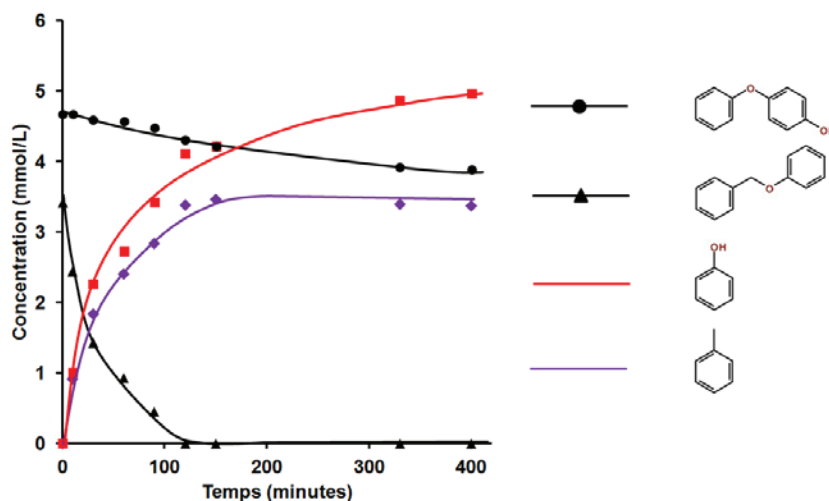
**Figure 6.9** Influence de température sur la conversion du 4-phénoxyphénol. Conditions : 0.5 g/L 4-PP, 120-180-240 bar, 50 % eau / 50 % éthanol, 5 % pds Pt/C.

La **Figure 6.9** présente l'influence de la température de réaction sur la conversion du 4-phénoxyphénol. En augmentant la température, la cinétique de réaction augmente mais le phénol est le seul produit de réaction. Une énergie d'activation de 127 kJ/mol a été calculée par la loi d'Arrhénius. Cette énergie plus élevée que celle du clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 (82kJ/mol) montre que la liaison 4-O-5 de type aryle-aryle est bien plus stable.

La forte énergie d'activation de ce type de liaison a déjà été mis en évidence par Park et al.<sup>7</sup>. Dans cette étude, les auteurs ont par ailleurs constaté que des catalyseurs acides au palladium sont également très peu actifs pour le clivage de cette liaison.

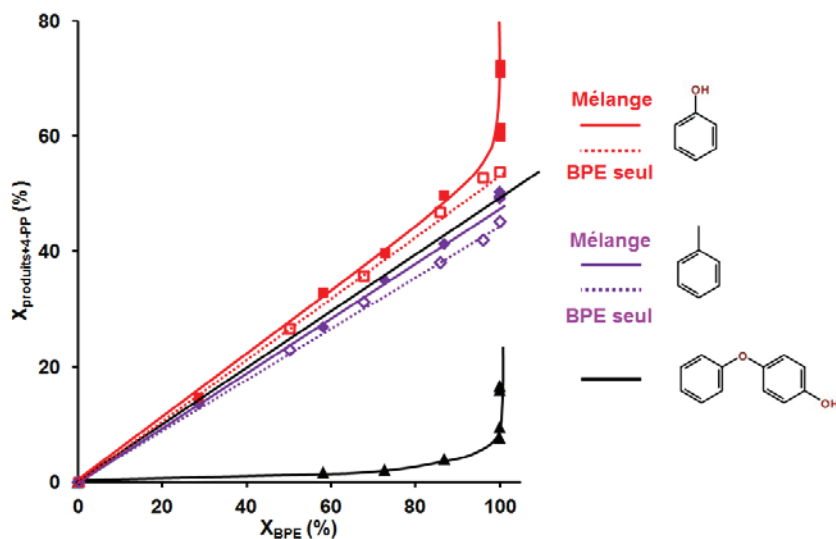
## 6.4 Mélange de benzylphényléther et de 4-phénoxyphénol

Des tests ont été menés dans les mêmes conditions que précédemment mais avec un mélange des deux molécules modèles de – O-4 et 4-O-5.



**Figure 6.10** Profil de réaction d'un mélange BPE et 4-PP

Conditions : 0,5 g/L BPE, 1g/L 4-PP, 50 % eau / 50 % éthanol, 325 °C , 180 bar, 7,5 %pds Pt/C.

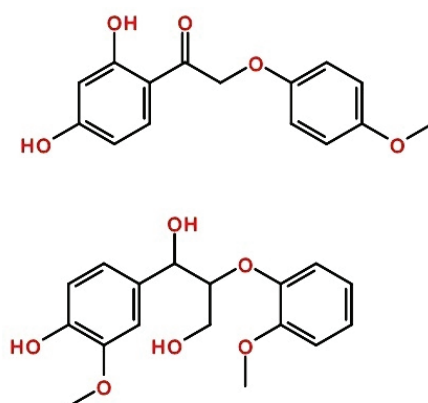


**Figure 6.11** Comparaison des rendements de conversion en produits en fonction de la disparition de BPE dans le cas du BPE et seul et du mélange.

Les résultats montrent que les vitesses de réaction ainsi que les sélectivités obtenues dans le cas du mélange sont les mêmes que dans le cas de deux tests distincts. Le toluène est formé par le clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 jusqu'à atteindre la même quantité molaire que la quantité initiale en benzylphényléther, le phénol étant formé par le clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 et de la 4-O-5 conjointement, la quantité de phénol continue à augmenter dans le milieu une fois le benzylphényléther totalement converti, ce phénol provenant du clivage de la liaison 4-O-5.

## 6.5 Composés modèles de la liaison $\beta$ -O-4

### 6.5.1 Introduction



**Figure 6.12** Molécules de 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone (en haut) et de guaiacylglycérol- $\beta$ -guaiacyléther (en bas).

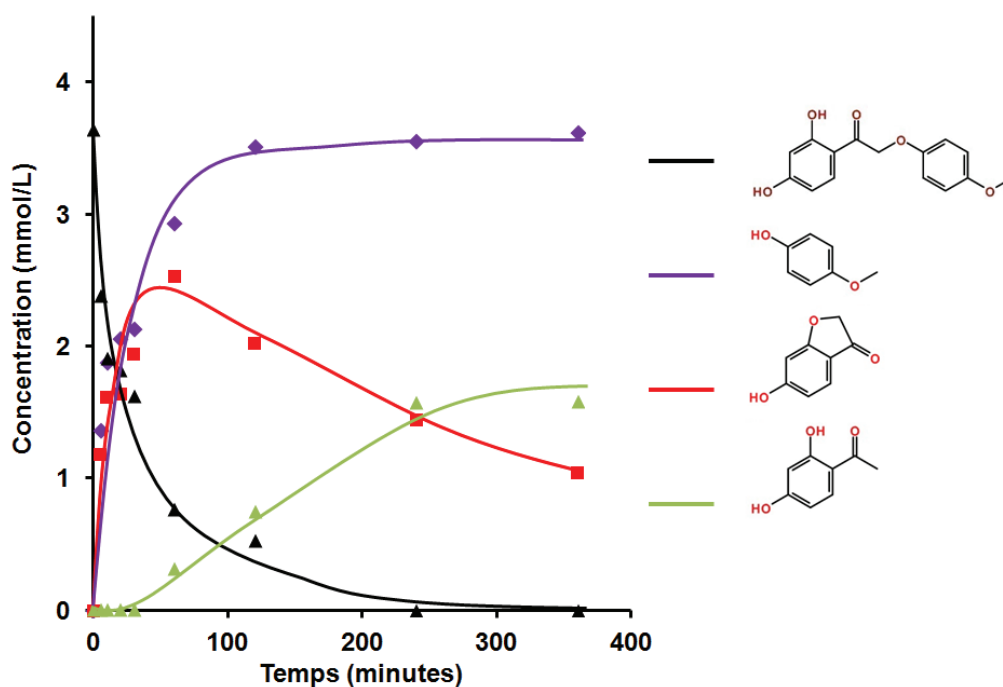
Les deux molécules présentées dans la **Figure 6.12** ont été étudiées comme molécules modèles de deux monomères de lignine liés entre eux par des liaisons  $\beta$ -O-4. Comme dans le cas des autres liaisons de type C-O, le clivage de cette liaison est le but de la présente étude, des



tests réalisés à différentes températures pour le 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone et le guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther ont permis d'estimer une énergie d'activation pour le clivage de la liaison  $\beta$ -O-4.

### 6.5.2 Tests sur le 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone

#### 6.5.2.1 Profil de réaction du 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone



**Figure 6.13** Profil de transformation du 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone. Conditions : 1 g/L DHPMPE, , 50 % eau / 50 % éthanol, 250 °C , 60 bar, 12,5 %pds Pt/C.

La **Figure 6.13** montre le profil de réaction du 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone en conditions hydrothermales. Un clivage rapide de la liaison  $\beta$ -O-4 est observé. Du 4-

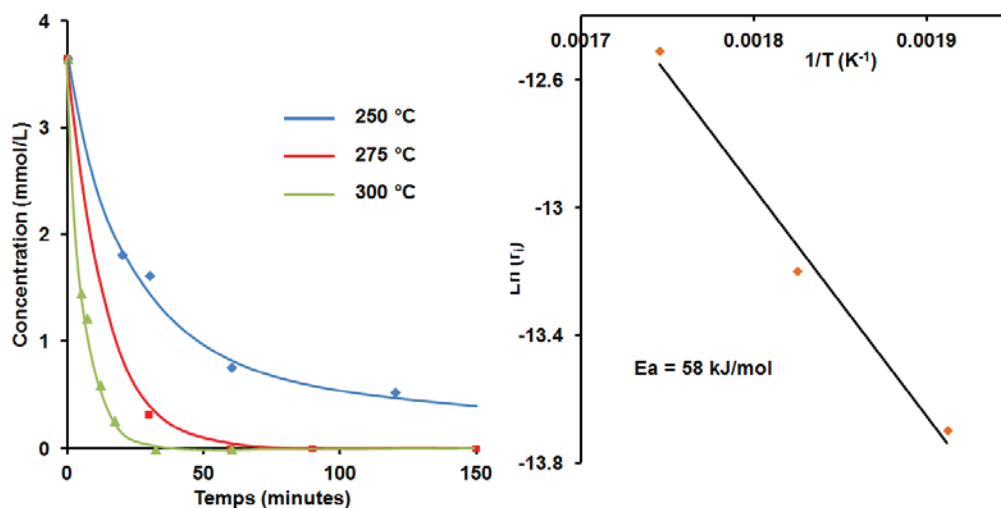
méthoxyphénol est formé à hauteur de 50 % de la quantité de dimère fragmenté en fonction du temps. Les 50 % restant sont un mélange de 2.4-dihydroxyacétophénone en équilibre avec sa forme énolique. Quand le temps de réaction augmente, l'équilibre céto-énolique se déplace pour privilégier la forme cétone.

Il est important de noter que l'ajout de catalyseur Pt/C lors de cette réaction n'impacte ni la sélectivité ni la cinétique de réaction pouvant suggérer que le réactif ne s'adsorbe pas sur le catalyseur.

La fragmentation de la molécule de départ est relativement aisée par rapport aux autres liaisons éther testées précédemment. La quantité d'oxygène présente initialement sur la molécule reste néanmoins identique après fragmentation.

Une étude de l'influence de la température sur cette réaction a été effectuée, les résultats sont présentés ci-après.

#### 6.5.2.2 Influence de la température



**Figure 6.14** Influence de la température sur la conversion du 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone.

Conditions : 1g/L DHPMPE, 50 % eau / 50 % éthanol, 60-80-120 bar, 12,5 %pds Pt/C.

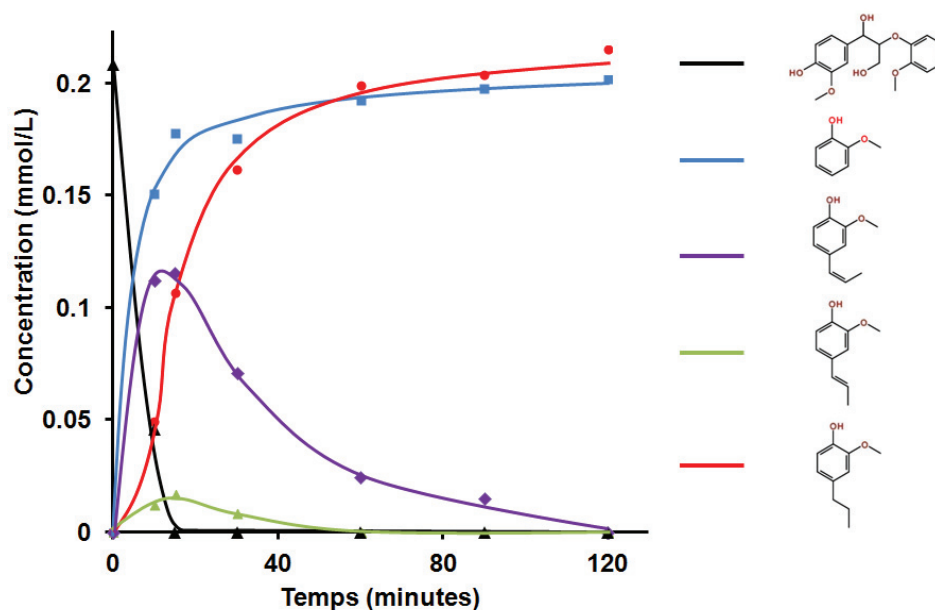
La variation de température sur la réaction de clivage du 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone n'a pas d'effet sur les sélectivités de réaction. La cinétique augmente avec la température et une énergie d'activation apparente a pu être déterminée grâce à ces tests. Elle se situe à 58 kJ/mol.

Il est donc possible de classer la force des liaisons éthers présentes dans la lignine de la façon suivante :

$$E_{4-O-5} (127 \text{ kJ/mol}) > E_{\alpha-O-4} (82 \text{ kJ/mol}) > E_{\beta-O-4} (58 \text{ kJ/mol})$$

### 6.5.3 Tests sur le guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther

#### 6.5.3.1 Profil de réaction du guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther



**Figure 6.15** Profil de transformation du guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther. Conditions : 67 mg/L GGBG, 50 % eau / 50 % éthanol, 275 °C , 80 bar, 5 mg Pt/C.

La **Figure 6.15** montre le profil de transformation du guaiacylglycérol- $\beta$ -guaiacyléther en fonction du temps. Une disparition

rapide de la molécule de départ est observée. Le clivage de la liaison  $\beta$ -O-4 conduit à la formation de guaiacol d'une part à hauteur de 50 %. L'autre partie du dimère subit une déshydratation des deux alcools présents sur la chaîne propylique conduisant à la formation de Z et E isoeugénol.

Comme dans le **Chapitre 1** portant sur la conversion de l'eugénol, l'équilibre entre la forme Z et E présente un ratio Z/E d'environ 5 et conduit à la formation de phénol-2-méthoxy-4-propyle.

La cinétique d'hydrogénation est la même que dans le cas de l'eugénol et présente donc le même mécanisme que celui exposé dans le chapitre précédent.

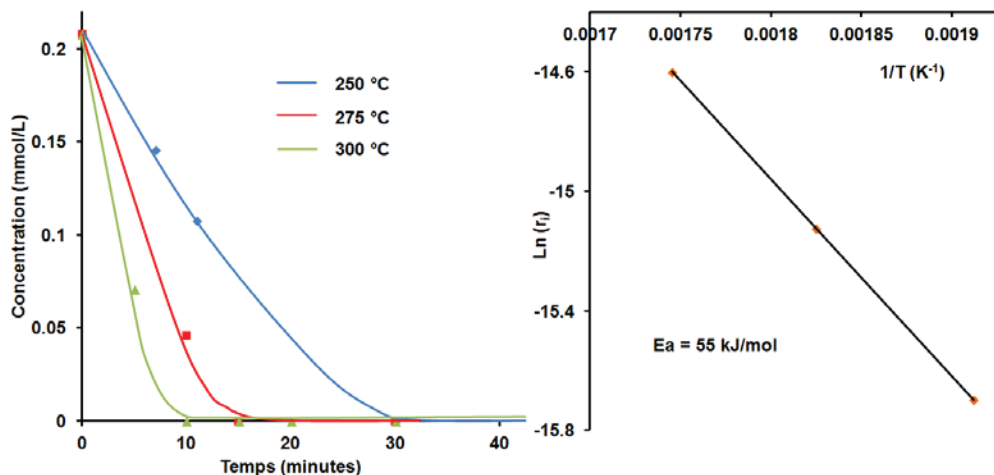
Il est à noter que sans catalyseur, un test effectué dans les mêmes conditions conduit à la formation d'eugénol et de guaiacol en quantités équimolaires avec une vitesse de disparition de la molécule dimérique proche de celle observée en présence de Pt/C, l'eugénol ne réagissant par la suite que très peu avec des sélectivités proches de celles obtenues dans le cas de l'eugénol sans catalyseur.

Dans le cas présent, les réactions de déshydratation en jeu conduisent à une diminution globale d'un tiers de la quantité d'oxygène sur les molécules organiques formées par rapport à la molécule de départ (perte de 2 OH sur 6 oxygènes), sans perte de carbone par rapport à la molécule de départ. Le catalyseur est donc actif essentiellement pour la déshydratation des groupements OH portés par les carbones aliphatiques, qui peut se produire sur le support, et pour l'hydrogénation de l'eugénol. Les liaisons C<sub>aromatique</sub>-O restent intouchées, illustrant ici encore leur grande stabilité.

Des études portant sur le mécanisme de dégradation d'une liaison  $\beta$ -O-4 à partir d'un produit proche de celui utilisé dans le cas présent ont déjà conduit à la formation de guaiacol<sup>8-14</sup> et d'un produit dont les alcools ont été déshydraté conduisant à la formation d'un guaiacol présentant une chaîne alcène ou alcane et du phénol<sup>15,16</sup>.

Il est à noter que le coût très prohibitif du guaiacylglycérol- $\beta$ -guaiacyléther (€ 50 / 10mg) nous a conduit à mener une étude en conditions plus diluées que pour les autres molécules.

## 6.5.3.2 Influence de la température



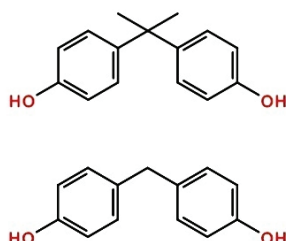
**Figure 6.16** Influence de la température sur la conversion du guaiacylglycérol-béta-guaiacyléther . Conditions : 67 mg/L GGBG, 50 % eau / 50 % éthanol, 60-80-120 bar, 5 mg Pt/C.

Une énergie d'activation très proche de celle déterminée pour le clivage du 1-(2,4-dihydroxyphényl)-2-(4-méthoxyphénoxy)-éthanone est obtenue. Elle se situe dans le cas présent à 55 kJ/mol alors qu'elle était de 58 kJ/mol pour l'autre molécule.

Généralement, dans le cas d'une  $\beta$  liaison -O-4, l'énergie d'activation pour le clivage de la liaison dépend des substituants présents sur la chaîne reliant les cycles ainsi que de ceux présents sur le cycle. Ainsi, selon la nature et la quantité de substituants sur la molécule, l'énergie d'activation peut varier entre 45 et 150 kJ/mol<sup>17,18</sup>. Les valeurs déterminées ici sont dans cette gamme et il est important de mentionner que les molécules testées dans le présent travail présentent des substituants proches de ceux pouvant se trouver au sein de la lignine.

## 6.6 Bisphénols A et F

### 6.6.1 Introduction



**Figure 6.17** Molécules de Bisphénol A (en haut) et Bisphénol F (en bas).

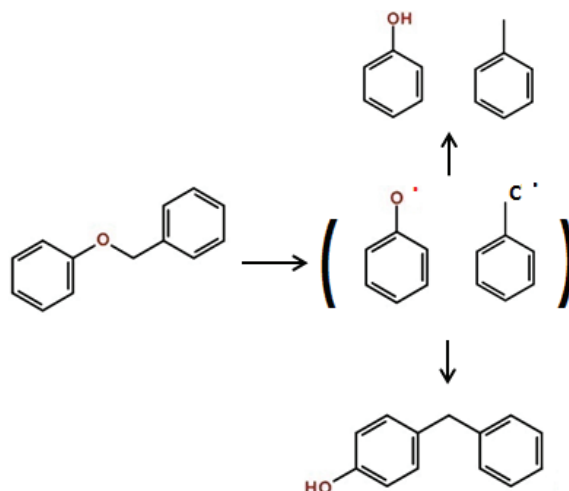
Les liaisons carbone-carbone de la lignine font partie des plus difficiles à casser. Ces liaisons carbone-carbone sont présentes dans la lignine à l'état naturel mais de nouvelles liaisons de ce type peuvent aussi se former durant l'étape de prétraitement de la lignine. Des composés modèles de ces liaisons sont généralement des dimères comprenant deux noyaux aromatiques avec différents groupements phénoliques et/ou méthoxyliques (cf. chapitre 2 choix des molécules modèles).

La présence de liaisons  $\alpha-1$  au sein de la lignine, admise jusqu'à récemment est aujourd'hui sujette à discussions <sup>19</sup>.

En revanche il a été montré que ces liaisons pouvaient être formées lors de l'étape de dépolymérisation de la lignine notamment après clivage et recombinaison d'une liaison  $\alpha-O-4$  (cf. **Figure 6.18**) <sup>20</sup>.

Il est donc pertinent d'étudier le clivage de cette liaison  $\alpha-1$  en conditions hydrothermales car le fait de parvenir à un clivage de cette liaison signifie qu'il n'y aura pas de re-polymérisation des intermédiaires obtenus pour former cette liaison dans les conditions de réaction du présent travail.

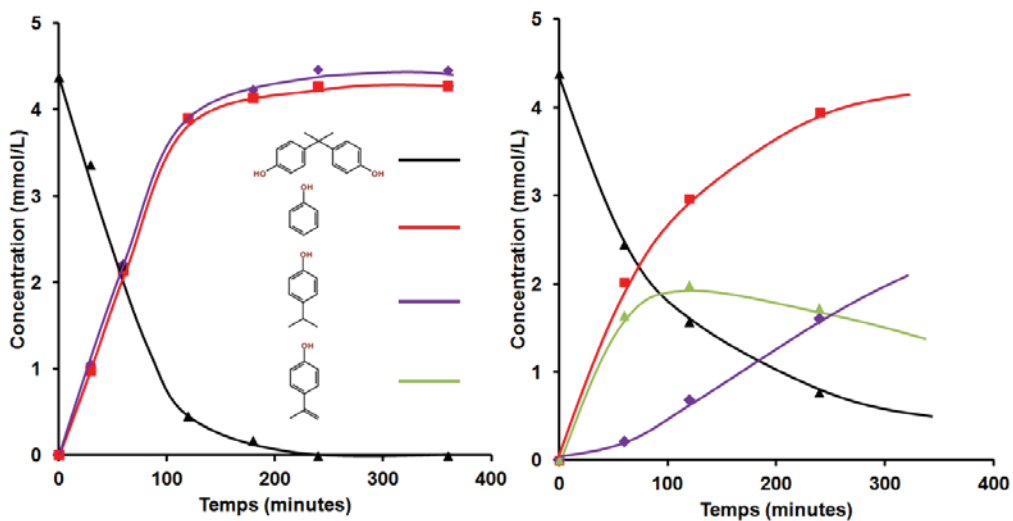
Pour ce faire, deux bisphénols ont été retenus pour l'étude : le A présentant deux substituants  $\text{CH}_3$  sur le carbone  $\alpha-1$  et le F dont ce carbone est de forme  $\text{CH}_2$ .



**Figure 6.18** Mécanisme radicalaire de recombinaison lors d'un clivage de liaison  $\alpha$ -O-4 <sup>20</sup>.

## 6.6.2 Tests sur le bisphénol A

### 6.6.2.1 Profils de réaction du bisphénol A

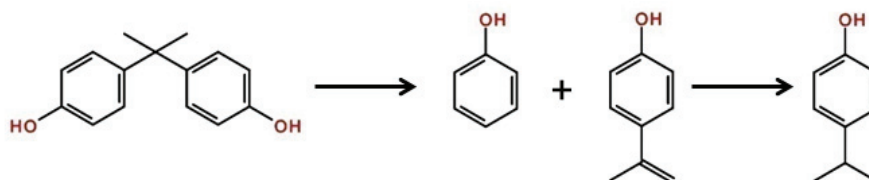


**Figure 6.19** Profils de transformation du bisphénol A en présence de 12,5 %pds Pt/C (à gauche) et sans catalyseur (à droite). Conditions : 1 g/L bisphénol A, 50 % eau / 50 % éthanol, 300 °C , 120 bar.

La **Figure 6.19** montre à gauche le profil de réaction à 300 °C du bisphénol A dans un mélange eau/éthanol en présence de 12.5 %<sub>pds</sub> de Pt/C par rapport au substrat. Le graphique de droite montre les résultats d'un test effectué dans les mêmes conditions sans ajout de catalyseur.

Les vitesses de disparition du bisphénol A mesurées dans ces deux tests montrent un faible effet du catalyseur puisque dans le cas du test avec catalyseur la vitesse initiale est de 0.032 mmol/min alors qu'elle n'est que de 0.023 mmol/min dans le cas du test sans catalyseur. Néanmoins, la différence notable entre ces deux tests est la différence sur la sélectivité des produits. En effet, dans le cas du test en présence de Pt/C, les produits sont obtenus en quantités équimolaires. Le clivage de la liaison  $\alpha$ -1 conduit à la formation d'une molécule de phénol et d'une molécule d'isopropylphénol. Pour le test effectué sans catalyseur, une molécule de phénol est obtenue avec une vitesse d'apparition très proche de la vitesse de disparition du bisphénol A. Mais contrairement au test catalysé, l'autre molécule obtenue est l'isopropénylphénol, présentant une insaturation de la chaîne alkyle. Cette molécule s'hydrogène par la suite pour donner de l'isopropylphénol.

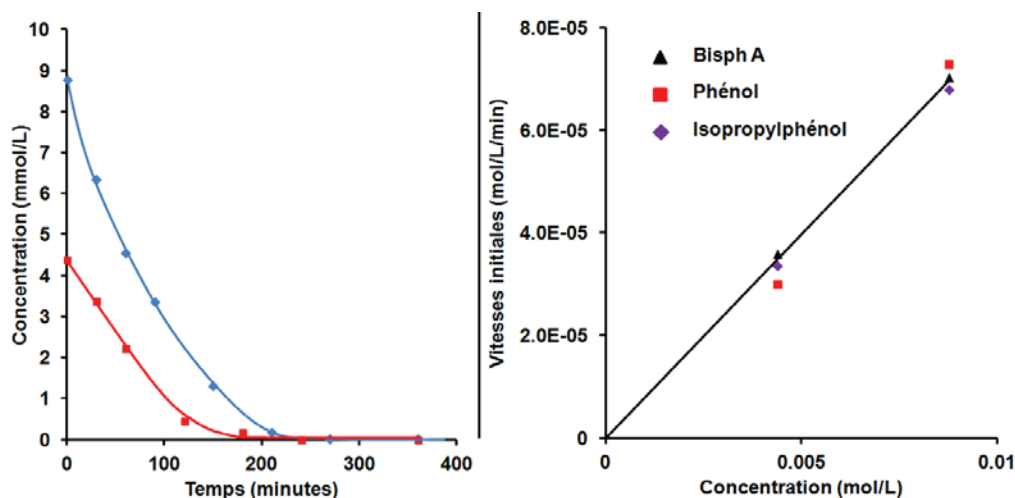
Il est probable que l'hydrogénation de l'isopropénylphénol par la présence d'un agent réducteur (éthanol) dans le milieu réactionnel soit catalysée par le Pt/C, expliquant le fait que seul l'isopropylphénol soit détecté en analyse. La réaction de clivage de la liaison  $\alpha$ -1 est dans ce cas plus lente que la réaction d'hydrogénation. Dans le cas du test non catalysé, les deux réactions (clivage et hydrogénation) se font à des vitesses de même ordre de grandeur en début de réaction puis, la vitesse de clivage diminuant, l'hydrogénation de l'isopropénylphénol est observé et conduit à la formation d'isopropylphénol à des temps de réaction élevés.



**Figure 6.20** Proposition de schéma réactionnel pour le clivage du bisphénol A.



## 6.6.2.2 Influence de la concentration initiale en Bisphénol A

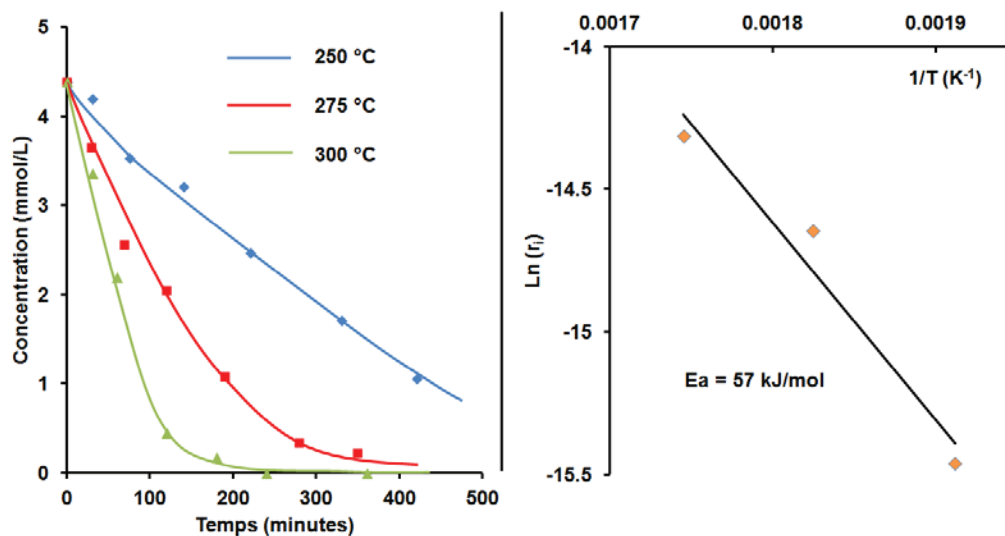


**Figure 6.21** Disparition du bisphénol A en fonction du temps à deux concentrations différentes (à gauche) et vitesses de formation et disparition en fonction des concentrations initiales (à droite).

Conditions : 1-2 g/L bisphénol A, 50 % eau / 50 % éthanol, 300 °C , 120 bar, 18,75 mg Pt/C.

La **Figure 6.21** présente, à 300°C, la conversion du bisphénol A à deux concentrations différentes en présence de la même quantité de catalyseur Pt/C. Les vitesses de disparition du bisphénol A et d'apparition du phénol ainsi que de l'isopropylphénol suivent une évolution linéaire en fonction de la concentration initiale en réactif, une molécule de bisphénol A conduisant à la formation d'isopropylphénol et de phénol toujours en quantités stoechiométriques. La vitesse de disparition du bisphénol A et celles d'apparition des deux produits de réaction sont donc identiques. L'ordre apparent de la réaction est donc de 1.

## 6.6.2.3 Influence de la température



**Figure 6.22** Influence de température sur la conversion du Bisphénol A.

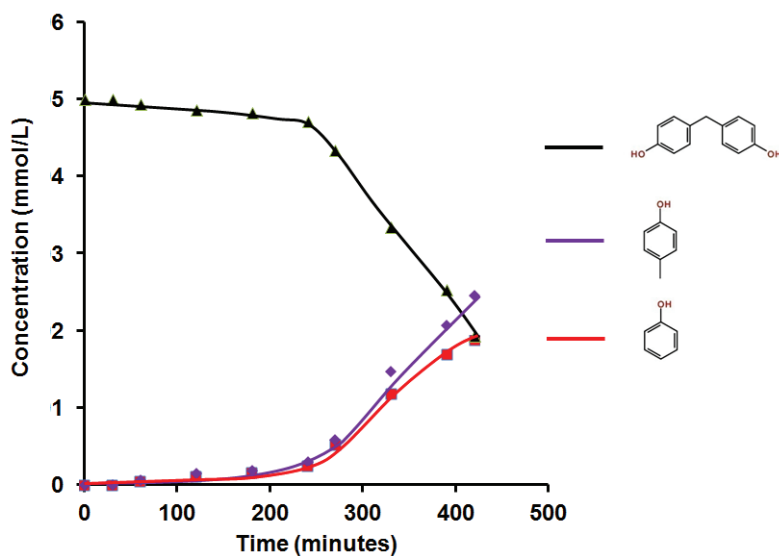
Conditions : 1g/L bisphénol A, 50 % eau / 50 % éthanol, 60-80 - 120 bar, 12,5 %pds Pt/C.

La variation de température sur la réaction de clivage du bisphénol A n'a pas d'effet sur les sélectivités de réaction en présence de catalyseur Pt/C. La cinétique augmente avec la température et une énergie d'activation apparente a pu être déterminée grâce à ces tests. Elle se situe à 57 kJ/mol.

L'énergie d'activation du clivage de cette liaison en conditions hydrothermales a déjà été estimée par modélisation <sup>21</sup>. Cette valeur se situant entre 50 et 80 kJ/mol selon le modèle utilisé, la valeur trouvée ici est donc cohérente avec ces données présentes dans la littérature.

### 6.6.3 Tests sur le bisphénol F

#### 6.6.3.1 Profil de réaction du bisphénol F



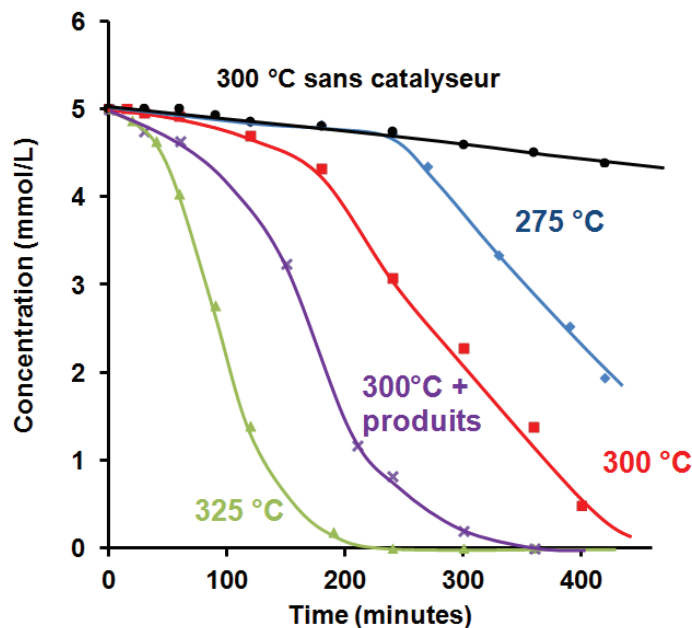
**Figure 6.23** Profil de réaction du bisphénol F. Conditions : 1 g/L bisphénol F, 50 % eau / 50 % éthanol, 275 °C , 80 bar, 12,5 %pds Pt/C.

Le profil de réaction du bisphénol F en fonction du temps est présenté dans la **Figure 6.23**. Contrairement aux profils obtenus pour les autres molécules dans les travaux résumés au sein de ce chapitre, le profil ne suit pas une cinétique d'ordre 1 mais ressemble à une réaction autocatalytique.

Des profils de réaction autocatalytique impliquant le bisphénol F, le phénol ou des réactions de clivage sont répertoriés dans la littérature<sup>22-25</sup>. Pour les réactions de clivage, il est supposé que certains composés organiques formés lors de la réaction (soit à partir du réactif, soit à partir du co-solvant) et solubles dans le milieu jouent un rôle de catalyseur. Plus leur concentration augmente dans le milieu et plus les vitesses de réaction augmentent au cours du temps.

Des tests à différentes températures ont été effectués, les résultats sont présentés dans la section suivante.

### 6.6.3.2 Influence de la température



**Figure 6.24** Influence de température sur la conversion du Bisphénol F et influence des produits de réaction sur la vitesse de conversion. Conditions : 1 g/L bisphénol F, 50 % eau / 50 % éthanol, 80-120-180 bar, 12,5 %pds Pt/C.

La **Figure 6.24** présente trois profils de conversion du bisphénol F à des températures différentes. Les tests effectués à trois températures distinctes suivent le même profil typique de réaction autocatalysée. Le test effectué à 300 °C sans ajout de catalyseur montre une conversion très faible. Afin de savoir si les produits de réaction formés durant le test influencent la cinétique de transformation du bisphénol F, un quatrième test a été effectué (en violet sur la **Figure 6.24**). Ce test à 300 °C a été réalisé dans les mêmes conditions que l'autre expérience (en rouge sur la **Figure 6.24**) mais dès le début de la réaction, 10 mL des produits

récupérés directement dans l'autoclave après refroidissement du premier test à 300 °C sont injectés avec le substrat dans l'autoclave.

Ce test présente une cinétique plus rapide que l'autre test à 300 °C et renforce donc l'hypothèse d'une réaction autocatalysée par les produits formés durant le test.

Néanmoins, au début de la réaction, la conversion du bisphénol F est lente. Une hypothèse pour expliquer cela est de considérer que les produits de réaction formés durant le premier test, actifs pour catalyser la réaction dans le milieu, doivent être activés dans le deuxième test afin d'être actifs en catalyse (possiblement par voie radicalaire). Etant déjà formés et présents lors de l'injection (donc dès le début du test), ils n'ont qu'à être activés là où ils devaient d'abord être formés dans le premier test à 300°C. De plus, il est possible de supposer que le Pt/C favorise la formation de ces espèces servant à l'autocatalyse de la réaction car dans le cas d'un test sans Pt/C le phénomène autocatalytique n'est pas observé.

## 6.7 Bibenzyle

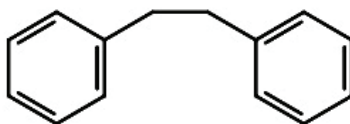


Figure 6.25 Molécule de bibenzyle.

Les transformations impliquant des liaisons  $\alpha$ -1 et  $\beta$ -1 de la lignine mettent principalement en jeu des réactions sur le groupement R de l'arène ou une oxydation des groupements hydroxyles sur un des arènes pour former des quinones mais certaines études rapportent également la fragmentation du dimère par la perturbation des liaisons  $\alpha$ -1 ou  $\beta$ -1.

Un test a donc été mené sur une molécule de bibenzyle qui ne présente aucun groupement OH sur ses noyaux aromatiques afin de voir l'effet de tels substituants sur le clivage de la liaison. Des tests jusqu'à 350 °C ont été effectués et aucune conversion du bibenzyle n'a été observée après 6 heures de réaction. La présence de groupements hydroxyles sur le noyau aromatique semble donc bien être une condition à satisfaire pour pouvoir cliver des liaisons C-C entre les dimères modélisant la lignine.

Le clivage de la liaison  $\beta$ -1 du bibenzyle n'est donc pas possible dans nos conditions de réaction.

### 6.8 Acide $\alpha$ -phénylcinnamique

Néanmoins des tests ont été effectués sur l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique. Cette molécule présente une liaison  $\beta$ -1 et une insaturation de la chaîne au niveau de cette liaison. De plus, un groupement acide carboxylique est présent sur la chaîne. La possibilité d'hydrogéner cette insaturation et de décarboxyler conjointement la fonction acide présente l'avantage d'augmenter significativement la capacité calorifique de la molécule par augmentation du ratio C/O et diminution du ratio C/H.

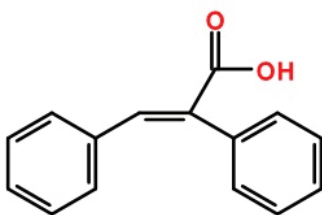
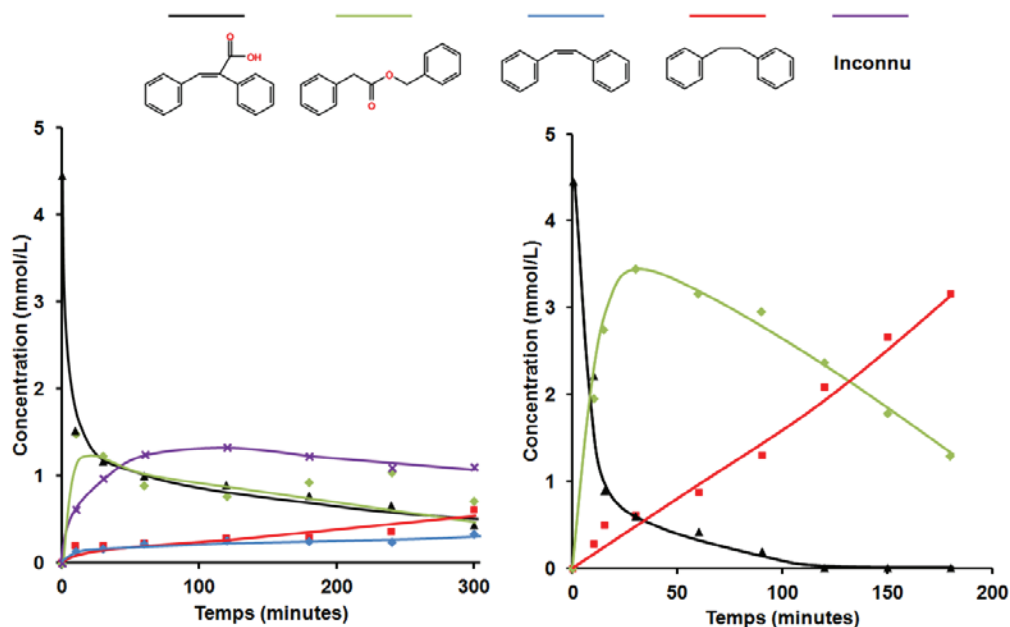


Figure 6.26 molécule d'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique

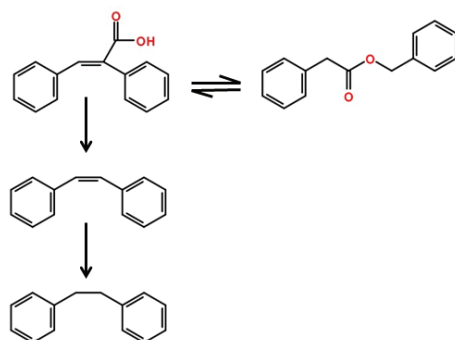
La réactivité de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique a été étudiée en conditions hydrothermales. Ce composé ne présente aucun groupement hydroxyle sur ses noyaux aromatiques mais une fonction acide est présente sur la chaîne alkyle liant les monomères benzyliques entre eux. Une insaturation est également présente sur cette chaîne.

6.8.1 Profils de réaction de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique

**Figure 6.27** Profils de transformation de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique sans catalyseur à gauche et en présence de Pt/C à droite. Conditions : 1 g/L acide APC, 50 % eau / 50 % éthanol, 350 °C, 240 bar, 12,5 % pds Pt/C.

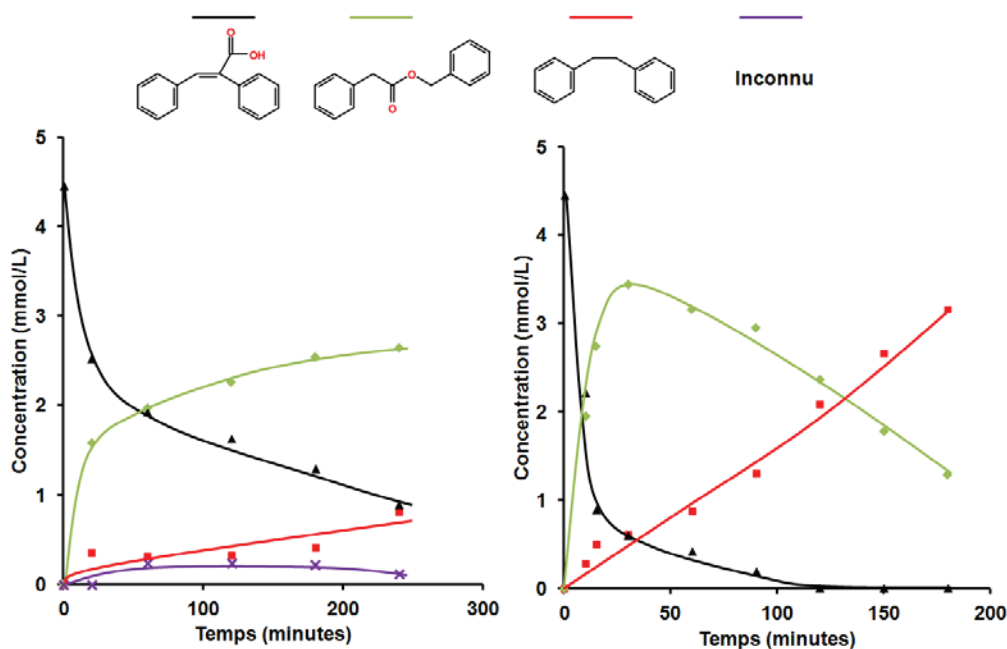
La **Figure 6.27** montre l'influence du catalyseur sur la transformation de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique. Dans les mêmes conditions de réaction, d'importantes différences sont observées. En effet, sans catalyseur, l'acide est transformé principalement en un produit qui n'a pas pu être identifié par GC-MS car il ne figure pas dans les bases de données, il s'agit néanmoins d'un composé lourd d'après son spectre de masse, les autres produits de réaction étant le benzylphénylacétate (en vert), le cis-stylbène (en bleu) et le bibenzyle (en rouge). En présence de Pt/C, le profil de réaction montre deux réactions compétitives, la première étant l'estérification de l'acide en benzylphénylacétate qui présente une cinétique rapide, l'autre réaction étant la réaction de décarboxylation conduisant au bibenzyle qui devient prépondérante à des

temps de réaction importants. Le cis-stylbène n'est pas observé dans ce test, l'hydrogénation de cette molécule étant rapide et conduisant à la formation de bibenzyle.



**Figure 6.28** Proposition de schéma réactionnel pour la transformation de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique en présence de catalyseur Pt/C.

### 6.8.2 Influence de la température



**Figure 6.29** Profils de réaction de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique à 300°C à gauche et 350 °C à droite. Conditions : 1 g/L acide APC, 50 % eau / 50 % éthanol, 120-240 bar, 12,5 %pds Pt/C.

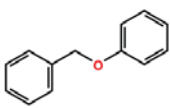
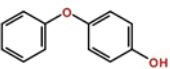
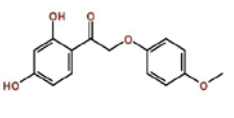
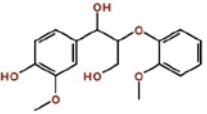
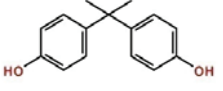
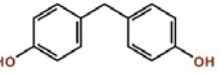


Les résultats obtenus dans la partie 6.8.1 montrent qu'à haute température (350 °C), la décarboxylation de l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique en conditions hydrothermales est possible et présente une sélectivité en molécule décarboxylée élevée. Un test mené à 300 °C et présenté dans la **Figure 6.29 (à gauche)** montre qu'à plus basse température, la réaction conduisant à la formation de l'ester est prépondérante, même à des temps de réaction élevés. Une faible partie de la molécule initiale est convertie en bibenzyle et le produit inconnu détecté dans le test sans catalyseur est également présent dans ce test (même temps de rétention).

## 6.9 Récapitulatif/Discussion

Le **Tableau 6.1** regroupe les différentes molécules testées et les principaux résultats observés.

**Tableau 6.1** Récapitulatif des résultats obtenus sur les dimères.

| Molécules   | Noms  | Clivage | Ea<br>(kJ/mol) | Effet Pt/C          |             |
|---|---|---------|----------------|---------------------|-------------|
|   |   |         |                | Vitesse de réaction | Sélectivité |
|  | Benzylphényl-éther  | oui     | <b>82</b>      | oui                 | non         |
|  | 4-phénoxyphénol   | oui     | <b>127</b>     | non                 | non         |
|  | 1-(2,4-Dihydroxyphényl)-<br>2-(4-méthoxyphénoxy)-<br>éthanone | oui     | <b>58</b>      | non                 | non         |
|  | Guaiacylglycérol-<br>béta-guaiacyl-éther                      | oui     | <b>55</b>      | non                 | oui         |
|  | Bisphénol A   | oui     | <b>57</b>      | oui                 | oui         |
|  | Bisphénol F   | oui     | /              | oui                 | non         |

|   |                                  |     |   |     |     |
|---|----------------------------------|-----|---|-----|-----|
|  | Bibenzyle                        | non | / | non | non |
|  | Acide $\alpha$ -phénylcinnamique | non | / | oui | oui |

Des réactions de clivage sur les trois liaisons C-O ont été observées conduisant à la formation de monomères stables dans les conditions de réactions. L'effet d'un catalyseur Pt/C sur ces trois liaisons a été investigué et il ressort que le clivage de la liaison  $\alpha$ -O-4 suit un mécanisme catalytique.

Le catalyseur a un effet moindre sur la liaison 4-O-5 et il n'impacte pas le clivage de la liaison  $\beta$ -O-4, il permet par contre d'augmenter les vitesses d'hydrogénation de certains monomères formés.

Pt/C a également un effet sur la vitesse de clivage de la liaison  $\alpha$ -1 du bisphénol A et permet là encore d'hydrogéner plus rapidement les monomères résultant du clivage. Pour la liaison  $\alpha$ -1 du bisphénol F un mécanisme de clivage autocatalytique est observé, sans catalyseur aucun clivage n'est observé. Il est possible de supposer un mécanisme autocatalysé par des radicaux provenant de l'éthanol formé en présence de catalyseur mais pas sans catalyseur qui vont par la suite induire ce phénomène autocatalytique.

Pour le clivage des liaisons  $\beta$ -1, deux dimères ne présentant pas de phénol comme substituants sur leurs groupements cycliques ont été choisis. Dans ce cas, aucun clivage n'est observé, en revanche il a été montré que Pt/C catalyse des réactions d'hydrogénation, de déshydratation, d'isomérisation ainsi que de décarboxylation.

---

## 6.10 Conclusion

Dans ce chapitre, la réactivité de 8 dimères représentatifs de liaisons intra-lignine présents dans une macromolécule de lignine ou étant formées par re-polymérisation des produits de réaction a été étudiée.

Des clivages de liaisons  $C_{\text{aliphatique}}-O$  et  $C_{\text{aliphatique}}-C_{\text{aliphatique}}$  ont été observés dans la majorité des cas, certains étant catalysés par la présence de Pt/C dans le milieu, mais les liaisons  $C_{\text{aromatique}}-O$  ne sont jamais réactives dans nos conditions réactionnelles.

De plus, les résultats obtenus sur l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique laissent penser qu'un tel type de catalyseur peut s'avérer utile dans la conversion d'acides gras en milieu hydrothermal dans l'optique de produire des alcanes. Pour cette raison, l'acide linoléique présentant des insaturations sur sa chaîne carbonée ainsi qu'un groupement carboxylique terminal a été choisi pour mener une étude réactionnelle dans le milieu réactionnel présentement étudié. Les résultats obtenus sur cet acide gras sont présentés dans le chapitre qui suit.

---

## Références

1. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C. a, Jongerius, A. L. & Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews* **110**, 3552–99 (2010).
2. Gonzalez, G. & Montane, D. Kinetics of dibenzylether hydrothermolysis in supercritical water. *AIChE Journal* **51**, 971–981 (2005).
3. Torry, A., Kaminsky, R. & Klotz, R. The Effect of Salts on Hydrolysis in Supercritical and Near-Critical Water: Reactivity and Availability? 163–168 (1992).
4. Roberts, V., Fendt, S., Lemonidou, A. a., Li, X. & Lercher, J. a. Influence of alkali carbonates on benzyl phenyl ether cleavage pathways in superheated water. *Applied Catalysis B: Environmental* **95**, 71–77 (2010).
5. He, J., Zhao, C. & Lercher, J. A. Ni-Catalyzed Cleavage of Aryl Ethers in the Aqueous Phase. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 20768–20775 (2012).
6. Siskin, M., Brons, G., Vaughn, S. N., Katritzky, A. R. & Balasubramanian, M. Aqueous Organic Chemistry . 3 . 1 , 2 Aquathermolysis: Reactivity of Ethers and Esters. *Energy & Fuels* **4**, 488–492 (1990).
7. Park, H. W. *et al.* Catalytic Decomposition of Lignin Model Compounds to Aromatics over Acidic Catalysts. *Catalysis Surveys from Asia* **17**, 119–131 (2013).
8. Crestini, C. & Maurizio, D. Singlet Oxygen in the Photodegradation of Lignin Models. *Tetrahedron* **4020**, 7877–7888 (1997).
9. Crestini, C., Caponi, M. C., Argyropoulos, D. S. & Saladino, R. Immobilized methyltrioxo rhenium (MTO)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems for the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & medicinal chemistry* **14**, 5292–302 (2006).
10. Crestini, C., Pro, P., Neri, V. & Saladino, R. Methyltrioxorhenium: a new catalyst for the activation of hydrogen peroxide to the oxidation of lignin and lignin model compounds. *Bioorganic & medicinal chemistry* **13**, 2569–78 (2005).
11. Cui, F., Wijesekera, T. & Dolphin, D. Biomimetic degradation of lignin. **30**, 15–26 (1993).

12. Robinson, M. J., Wright, L. J. & Suckling, I. D. Fe (TSPc)-catalysed benzylic oxidation and subsequent dealkylation of a non-phenolic lignin model. *Journal of wood chemistry and technology* **20**, 357–373 (2000).
13. Crestini, C., Pastorini, A. & Tagliatesta, P. Metalloporphyrins immobilized on montmorillonite as biomimetic catalysts in the oxidation of lignin model compounds. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **208**, 195–202 (2004).
14. Dicosimo, R. & Szabo, H. Oxidation of Lignin Model Compounds Using Single-Electron-Transfer Catalysts. *J. Org. Chem.* **53**, 1673–1679 (1988).
15. Britt, P. F., Buchanan, A. C., Cooney, M. J. & Martineau, D. R. Flash Vacuum Pyrolysis of Methoxy-Substituted Lignin Model Compounds. *J. Org. Chem.* **65**, 1376–1389 (2008).
16. Cyr, A. *et al.* Electrocatalytic hydrogenation of lignin models at Raney nickel and palladium-based electrodes. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **78**, 307–315 (2000).
17. Domburg, G., Rossinskaya, G. & Sergeeva, V. Thermal Analysis, Vol. 2. *Proceedings 4th ICTA, Budapest* **2**, 211 (1974).
18. Klein, M. T. & Preetinder, S. Model pathways in lignin thermolysis. 1. phenethyl phenylether. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **22**, 35–45 (1983).
19. Liitia, T. Maunu, S., Hortling, B. Toikka, M., Kilpelainen, I. Analysis of Technical Lignins by Two- and Three-Dimensional NMR Spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry* **51**, 16–18 (2003).
20. Lee, C. W., Jenkins, R. G. & Schobert, H. H. Structure and Reactivity of Char from Elevated Pressure Pyrolysis of Illinois No. 6 Bituminous Coal. *Energy & Fuels* **6**, 40–47 (1992).
21. Hunter, S. E. & Savage, P. E. Kinetics and Mechanism of p-Isopropenylphenol Synthesis via Hydrothermal Cleavage of Bisphenol A. *J. Org. Chem.* **69**, 4724–4731 (2004).
22. Pintar, A. Levec, J. Catalytic liquid-phase oxidation of refractory organics in waste water. *Chemical Engineering Science* **47**, 2395–2400 (1992).
23. Cassis, A. Hart, H. Autocatalysis in Aromatic Alkylations. The Reaction of Phenols with Triphenylmethyl. *Kedzie Chemical Lab.* **76**, 1634–1639 (1953).
24. Shokrolahi, F., Sadi, M. & Shokrolahi, P. A STUDY ON CURING KINETIC OF BISPHENOL-F USING BENZYL DIMETHYL AMINE BY ISOTHERMAL DSC. **82**, 151–156 (2005).

25. Katritzky, A. R. & Allin, S. M. Aquathermolysis□: Reactions of Organic Compounds with Superheated Water. *Acc. Chem. Res.* **29**, 399–406 (1996).



# Chapitre 7

## Conversion hydrothermale de l'acide linoléique pour la production d'alcane



**CHAPITRE 7 .....199**

**CONVERSION HYDROTHERMALE DE L'ACIDE LINOLEIQUE POUR  
LA PRODUCTION D'ALCANES .....199**

|   |     |
|---|-----|
| 7.1 Introduction.....   | 201 |
| 7.2 Résultats et discussions.....                                       | 204 |
| 7.2.1 Etude cinétique.....  | 204 |
| 7.2.1.1 Influence de la température.....                                | 204 |
| 7.2.1.1.1 Sans catalyseur.....  | 204 |
| 7.2.1.1.2 Avec catalyseur Pt/C.....                                     | 207 |
| 7.2.1.2 Influence de la concentration initiale en acide linoléique..... | 210 |
| 7.2.1.3 Influence du catalyseur.....                                    | 212 |
| 7.2.1.3.1 Influence du métal.....                                       | 212 |
| 7.2.1.3.2 Influence du support.....                                     | 214 |
| 7.2.1.4 Influence de la nature et de la quantité de cosolvant.....      | 217 |
| 7.2.2 Modélisation.....   | 219 |
| 7.2.2.1 Détermination du modèle.....                                    | 220 |
| 7.2.2.2 Optimisation des paramètres.....                                | 221 |
| 7.2.2.3 Estimation des paramètres.....                                  | 221 |
| 7.3 Conclusion.....   | 224 |
| Références.....   | 225 |

---

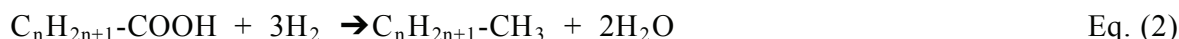
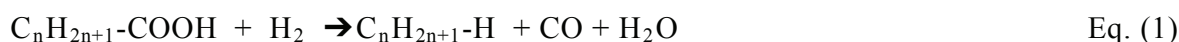
## 7.1 Introduction

La production de bio-carburants comme alternative aux énergies fossiles est un domaine de recherche important afin de parvenir aux objectifs européens de 20 % d'énergies renouvelables en 2020, avec un minimum de 2 % dans le secteur du transport <sup>1</sup>. A la différence de la biomasse ligno-cellulosique, la structure et la composition des huiles végétales sont proches de celles des dérivés pétroliers ; les huiles végétales consistent en effet en un ensemble de triglycérides avec de longues chaînes aliphatiques saturées ou insaturées majoritairement dans la gamme C16-C18 <sup>2,3</sup> liées entre elles par une molécule de glycérol (cf. **Chapitre 1** ).

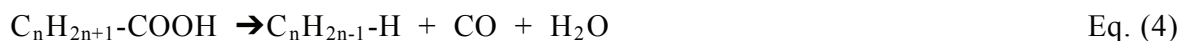
Ces lipides sont présents naturellement dans la biomasse en quantité non négligeable et ils peuvent être utilisés comme carburants après transformation en produisant du biodiesel. Convertir ces acides gras en bio-carburants présente un intérêt considérable car les composés obtenus sont en principe directement compatibles avec les infrastructures déjà développées dans l'industrie pétrolière. De plus, le biodiesel produit à partir de ces acides gras peut être considéré comme propre car les graisses dont ils proviennent sont une ressource renouvelable.

Un exemple de valorisation des triglycérides est la transestérification des triglycérides avec du méthanol qui conduit à des esters méthyliques d'acides gras (fatty acid methyl ester (FAME)) qui peuvent être mélangés à des carburants de type Diesel dans des gammes allant de 5 % (gazoil B5) à 30 % (B30) et être consommés dans les moteurs Diesel. Les FAME possèdent une viscosité plus élevée que le carburant Diesel mais également une capacité calorifique moindre, de par la présence de groupement oxygénés provenant du groupement ester de la molécule <sup>4</sup>. Ils sont également moins stables car sujets à une oxydation et peuvent former des peroxydes et des produits de dégradation, qui peuvent ensuite polymériser et provoquer de la corrosion dans l'injecteur de carburant du moteur.

Une autre approche de valorisation des acides gras consiste à les désoxygéner pour former des hydrocarbures. Cela peut être effectué par hydrodésoxygénation (HDO) en utilisant une forte pression d'hydrogène ainsi que des catalyseurs d'hydrotraitement de type NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>5</sup> :



Les acides gras peuvent également être désoxygénés par décarboxylation (Eq. (3)) ou décarbonylation (Eq. (4)) directement, la dernière réaction conduisant simultanément à la formation d'une liaison oléfinique :



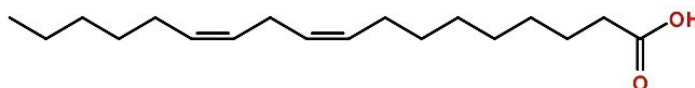
Ces réactions sont thermodynamiquement possibles à 300 °C, les enthalpies de réaction de Gibbs calculées pour l'acide stéarique (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>-COOH) étant de -67.6 kJ/mol pour Eq. (1), -86.1 kJ/mol pour Eq. (2), -83.5 kJ/mol pour Eq. (3) et -17 kJ/mol pour Eq. (4) <sup>6</sup>.

Afin de convertir les triglycérides et les acides gras en hydrocarbures, une forte pression partielle d'hydrogène est appliquée dans la plupart des procédés pour réduire les groupements oxygénés des acides gras. Cette forte consommation d'hydrogène est un problème car l'hydrogène est difficilement disponible en quantité importante lorsqu'il est produit à partir de ressources naturelles et son prix devient alors plutôt prohibitif.

L'acide linoléique C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> a ici été choisi comme molécule modèle d'acides gras car il est présent en grande quantité dans les acides gras et présente plusieurs insaturations sur sa chaîne alkyle qui peuvent

potentiellement être hydrogénées. Il est également présent en quantité dans les drêches de cassis, ressource de biomasse étudiée dans le cadre du projet LIQHYD dans lequel s'inscrit ce travail de thèse (cf. **Chapitre 2**).

Le but du présent travail est de parvenir à la désoxygénation de l'acide linoléique pour former des hydrocarbures, totalement compatibles avec les moteurs existant. Afin de parvenir à ce résultat, des tests ont été menés dans des mélanges eau/éthanol. L'éthanol a été utilisé comme donneur d'hydrogène, celui-ci pouvant être produit à partir de ressources renouvelables, aucun gaz réducteur n'étant ajouté dans les tests. Le temps de réaction a pu être précisément contrôlé en injectant les réactifs sous pression dans un autoclave préchauffé et chargé du solvant. Ceci permet de mener à bien des études cinétiques de la conversion de l'acide linoléique en présence de catalyseur Pt/C testé précédemment dans ce travail et connu pour ses propriétés d'hydrogénation de chaînes alcènes et de décarboxylation sur certains composés déjà testés. Dans ce chapitre, un modèle cinétique de la conversion de l'acide linoléique est également proposé.



**Figure 7.1** Molécule d'acide linoléique.

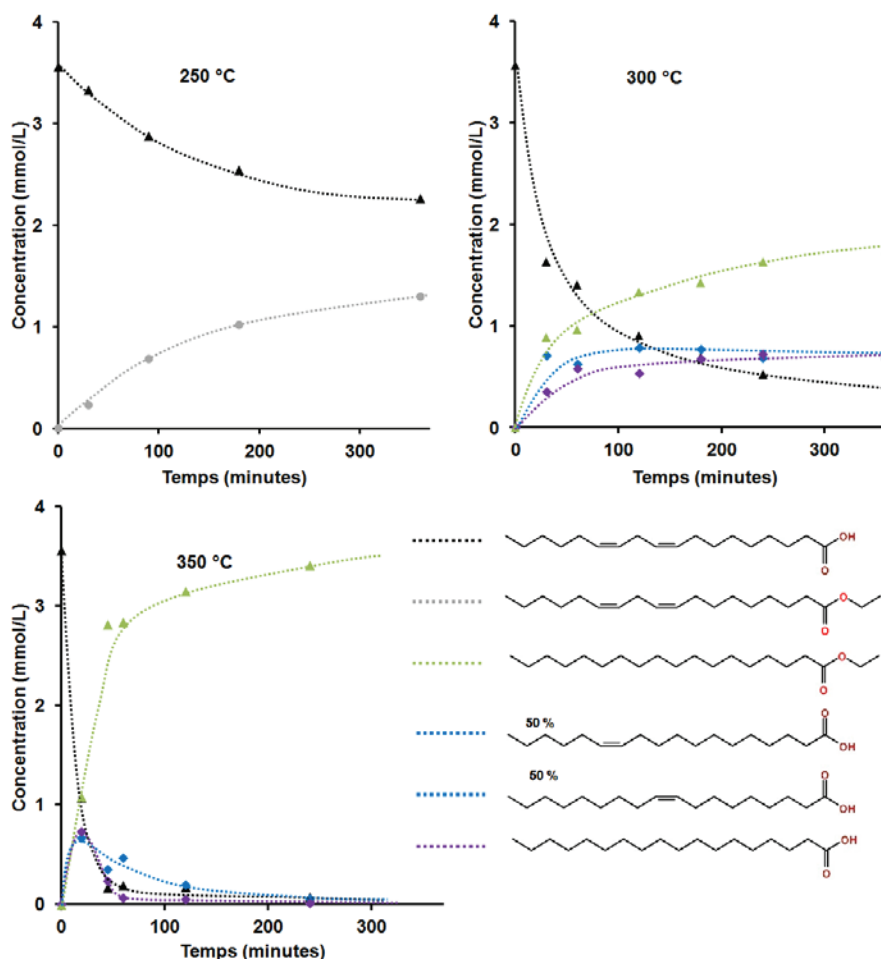
## 7.2 Résultats et discussions

### 7.2.1 Etude cinétique

#### 7.2.1.1 Influence de la température

##### 7.2.1.1.1 Sans catalyseur

L'influence de la température sur le profil de transformation de l'acide linoléique sans ajout de catalyseur a été étudiée, les résultats sont présentés dans la **Figure 7.3**.



**Figure 7.3** Profil de transformation de l'acide linoléique à 3 températures différentes sans catalyseur. Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique P

A 250 °C, l'acide linoléique subit exclusivement une estérification par l'éthanol présent dans le milieu réactionnel formant du linoléate d'éthyle, les insaturations présentes sur la chaîne carbonée n'étant pas hydrogénées. La vitesse d'estérification est lente, il est à noter que ces réactions d'estérification d'acides gras peuvent être catalysées par des catalyseurs de type acides de Bronsted homogènes (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> <sup>7</sup>, acide sulfonique p-toluène <sup>8</sup>) ou hétérogènes (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub> <sup>9</sup>).

A 300 °C, une hydrogénation de la chaîne est observée : l'acide oléique présentant une seule insaturation et l'acide stéarique n'en présentant aucune sont formés en quantités équimolaires, montrant une hydrogénation successive des deux liaisons oléfiniques. Une réaction d'estérification est également observée mais, contrairement à la réaction menée à 250 °C, elle conduit à la formation d'un ester dont la chaîne carbonée est totalement hydrogénée (stéarate d'éthyle). Dans ce cas, la conversion atteint 87 % après 6 heures est le produit majoritaire est le stéarate d'éthyle. Ce résultat suggère que l'hydrogène est plus facilement produit à 300 °C qu'à plus basse température. Certains alcools légers (méthanol, éthanol, 2-propanol) en conditions supercritiques sont connus pour réagir avec différents alcènes conduisant à un mélange de produits hydrogénés et hydroxylés <sup>10</sup>. Dans nos conditions de réaction à 300 °C le mélange est sous-critique, mais un effet catalytique des parois de l'autoclave à 300 °C est également envisageable car par exemple, une importante transformation de l'éthanol en acétaldéhyde et hydrogène a été mise en évidence dans de l'eau supercritique (450-575 °C) dans des réacteurs Inconel (riches en alliage de nickel, tout comme l'Hastelloy) <sup>11</sup>. Il est à noter que ni la forme linoléate d'éthyle, ni la forme oléate d'éthyle n'ont été observées dans ces conditions réactionnelles.

A 350 °C, les mêmes produits de réaction sont formés qu'à 300 °C, mais les vitesses de réaction sont plus rapides. Après 5 heures de réaction, le produit estérifié et hydrogéné de l'acide linoléique est le seul produit de réaction avec une sélectivité proche de 100 %. Les deux formes partiellement et totalement hydrogénées de l'acide linoléique sont consommées au cours de la réaction pour former l'ester, ils atteignent un maximum à t=20 minutes alors que la concentration en stéarate d'éthyle augmente rapidement, résultant des réactions consécutives : acide

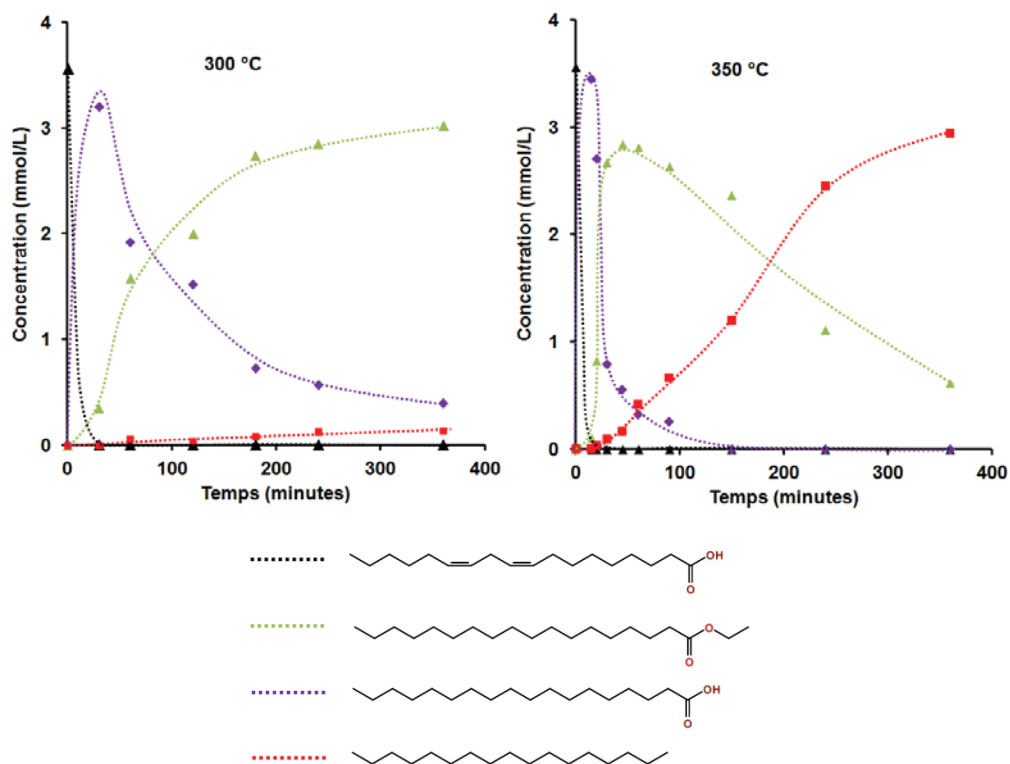
linoléique → acide oléique → acide stéarique → stéarate d'éthyle. La comparaison des profils entre 300 °C et 350 °C suggère que la vitesse d'estérification augmente plus rapidement avec la température que la vitesse d'hydrogénation.

Le bilan carbone sur les produits de réaction est proche de 100 % jusqu'à la fin du test. Dans ces conditions, l'éthanol agit comme réactif d'estérification mais également comme donneur d'hydrogène. Une formation d'acétaldéhyde a pu être identifiée lors d'analyses spécifiques dans lesquelles les échantillons ont été analysés immédiatement après collecte dans l'autoclave. Ces analyses confirment que de l'hydrogène est fourni par déshydrogénation de l'éthanol. Une quantification de l'acétaldéhyde n'a néanmoins pas été possible car ce produit est extrêmement volatil ( $T_{\text{éb}} = 20.8 \text{ °C}$ ) et s'évapore des solutions prélevées conduisant à des analyses non reproductibles.

A 350 °C, un autre point à prendre en compte est la possibilité que le mélange eau/éthanol atteigne le point supercritique. Les conditions supercritiques sont atteintes à  $T > 241 \text{ °C}$  et  $P > 63 \text{ bar}$  pour l'éthanol alors que pour l'eau, les conditions sont de  $T > 374 \text{ °C}$  et  $P > 220.6 \text{ bar}$ . La détermination du point critique pour des mélanges de solvant n'est pas simple, particulièrement pour les solutions aqueuses et les données expérimentales sont rares. Kolar et Kojima <sup>12</sup> ont utilisé un modèle PSRK pour prédire les points critiques de divers systèmes binaires, notamment le mélange eau+éthanol, et ont comparé ces résultats avec les données disponibles dans la littérature <sup>13</sup>. Les conditions critiques des mélanges eau+éthanol varient continuellement entre l'eau pure et l'éthanol pur et dépendent de la quantité d'éthanol dans le mélange. Pour un ratio molaire en éthanol de 0.236 (1 :1 en volume dans les conditions ambiantes), les températures critiques estimées sont aux alentours de 310-315 °C mais cela n'affecte visiblement pas les chemins réactionnels de transformation de l'acide linoléique.

## 7.2.1.1.2 Avec catalyseur Pt/C

L'effet de l'ajout de catalyseur de type Pt/C déjà étudié dans les parties précédentes de ce travail de thèse et a permis d'améliorer les réactions d'hydrogénation de chaîne alkyle (cf **Chapitre 5**), de clivage de liaisons éther ou C-C et de décarboxylation (cf **Chapitre 6**). De plus, l'effet de l'ajout de Pt dans un milieu hydrothermal pour la décarboxylation d'acides gras a déjà été étudié dans la littérature <sup>14,15</sup>. L'effet d'un catalyseur Pt/C donc été étudié afin de connaître l'effet de ce type de catalyseur dans les conditions réactionnelles de ce travail sur les vitesses de réaction et les sélectivités.



**Figure 7.4** Profils de transformation de l'acide linoléique à 2 températures différentes en présence de Pt/C. Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 18.75 mg Pt/C.



L'ajout de Pt/C à hauteur de 12.5 %<sub>pds</sub> par rapport à la quantité d'acide linoléique impacte fortement les vitesses de réaction et modifie également les sélectivités.

En effet, à 300 °C, l'hydrogénation totale des doubles liaisons est très rapide si bien que dès le premier échantillon collecté, seul l'acide stéarique (chaîne saturée) est observé, alors que sans catalyseur après 6 heures de réaction plus de 30 % de l'acide linoléique initialement introduit n'était pas hydrogéné ou partiellement hydrogéné (cf. **Figure 7.3**). Cet effet est aussi notable à 350 °C, cas dans lequel après 2 heures de réaction 10 % de l'acide linoléique initial n'était pas complètement hydrogéné en absence de catalyseur.

La réaction d'estérification est également accélérée en présence de Pt/C et une fois cette estérification presque totale, une formation d'heptadécane est observée ; après 6 heures à 300 °C, cette formation n'excède pas 4 mol.% du total mais la production d'heptadécane est beaucoup plus rapide à 350 °C où après 6 heures de réaction l'alcane C<sub>17</sub> représente près de 80 mol.% des composés issus de l'acide linoléique en présence dans le milieu réactionnel.

Généralement, la production d'alcane C<sub>17</sub> n'excède pas 90 % de l'acide gras initialement présent car d'autres composés minoritaires se forment également qui ne sont pas détectés en GC/MS car il s'agit de produits lourds de type cétone C<sub>35</sub><sup>16</sup>.

Le bilan carbone tiré des analyses GC-MS sur les molécules issues de l'acide linoléique en fin de réaction avoisine néanmoins les 100 %.

Des analyses de la phase gaz par micro-GC sur un test à 350 °C en présence de catalyseur Pt/C montrent que l'hydrogène est le gaz majoritaire, une petite quantité de méthane est également présente. Une très faible quantité de CO<sub>2</sub> est également présente dans cette phase gaz ainsi qu'une très faible quantité dissoute dans la phase liquide mais cette quantité de CO<sub>2</sub> ne correspond pas à la quantité de groupements décarboxylés issus de l'acide linoléique libéré au cours du test, cela confirme que pour au moins une partie des groupements C-OOH, l'acide doit passer par une forme estérifiée puis perdre ce groupement ester pour former l'alcane correspondant. Ce groupement partant ester est détecté

en GC-MS mais n'a pas pu être quantifié car il est également un produit de réaction de l'éthanol en présence de Pt/C dans ces conditions de réaction.

Les métaux nobles et les catalyseurs à base de Nickel sont connus pour catalyser le reformage en phase aqueuse (aqueous phase reforming APR) de l'éthanol<sup>17-22</sup> : l'éthanol est premièrement déshydrogéné en acétaldéhyde (Eq. (5)), qui se décompose en CH<sub>4</sub> et CO (Eq. (6)). La réaction de gaz à l'eau (water-gas shift WGS) (Eq. (7)) produit ensuite plus d'hydrogène et du CO<sub>2</sub>.



Dans les conditions réactionnelles de ce travail, l'éthanol est en large excès par rapport à l'acide linoléique et l'APR d'une petite fraction de l'éthanol produit probablement assez d'hydrogène pour favoriser l'hydrogénolyse du stéarate d'éthyle plutôt que la décarboxylation directe de l'acide stéarique comme chemin réactionnel principal conduisant à la formation d'heptadécane.

La sélectivité importante en heptadécane obtenue à 350 °C est intéressante : l'hydrogénolyse des esters peut conduire à différents produits hydrogénés selon le degré de réduction<sup>23</sup>.

En effet, l'hydrogénolyse des esters conduit généralement à une importante sélectivité en deux alcools (Eq. 9)<sup>24,25</sup>.



Dans ce travail aucune formation d'octadécanal ou d'octadécanol n'a été observée. La formation d'heptadécane à partir de l'acide stéarique ou de son ester d'éthyle signifie la perte d'un carbone de la molécule de départ durant le procédé. Ces réactions ne semblent donc pas totalement adaptées au milieu réactionnel présentement décrit dans ce travail.

Dans leurs études concernant l'HDO d'heptanoate d'éthyle ou de méthyle Senol et al. <sup>26,27</sup> ont mis en évidence la formation d'hydrocarbures C6 et C7. Du méthane ainsi que de l'éthane sont aussi observés en phase gaz respectivement à partir de l'heptanoate de méthyle ou d'éthyle. Il a été suggéré une hydro-décarboxylation de l'ester comme chemin réactionnel conduisant à l'hydrocarbure. Des études théoriques sur l'HDO du méthyle propionate comme modèle d'ester <sup>28</sup> ont par ailleurs conclu que le chemin réactionnel préféré est la décarbonylation favorisée par rapport à la décarboxylation.

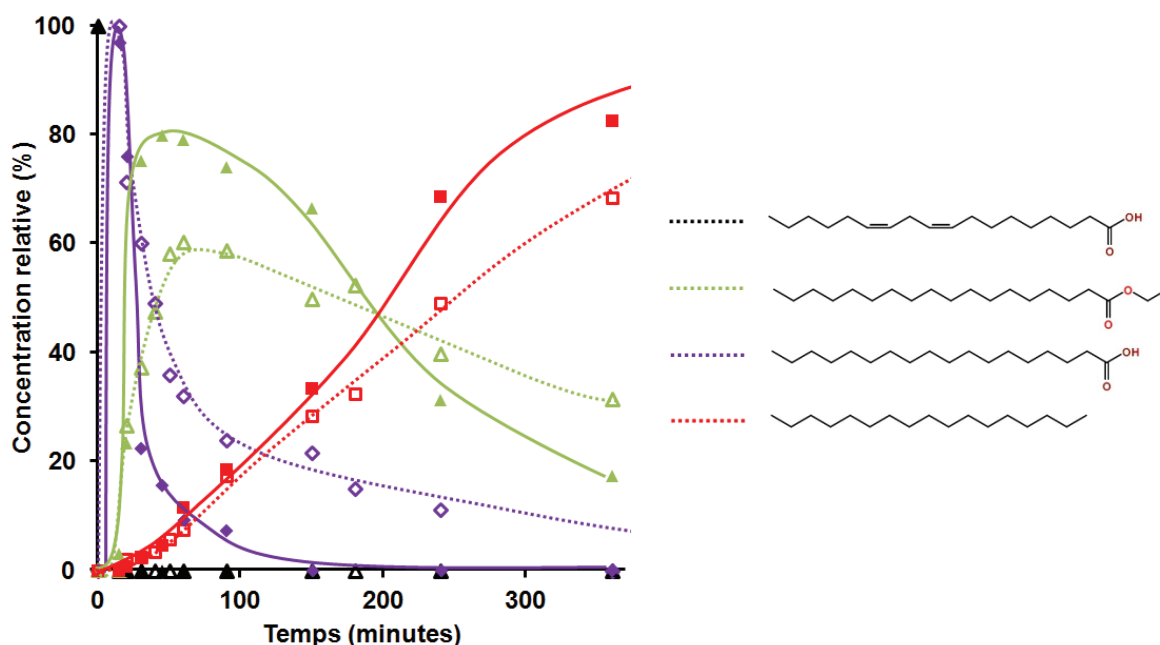


Dans les conditions réactionnelles de ce travail, il est probable que l'heptadécane soit formé par décarboxylation de l'acide stéarique (Eq. 3) ou par les réactions 11 et 12 présentées ci-dessus.

#### 7.2.1.2 Influence de la concentration initiale en acide linoléique

Afin de voir si ce phénomène de production d'heptadécane avec une sélectivité importante observée est valable à une concentration plus élevée, des tests où la concentration en acide linoléique a été doublée ont été effectués, les principaux résultats obtenus sont présentés ci-après.

L'influence de la concentration en acide linoléique sur les vitesses initiales de disparition de l'acide linoléique et d'apparition des produits de réaction est montrée **Figure 7.5**.

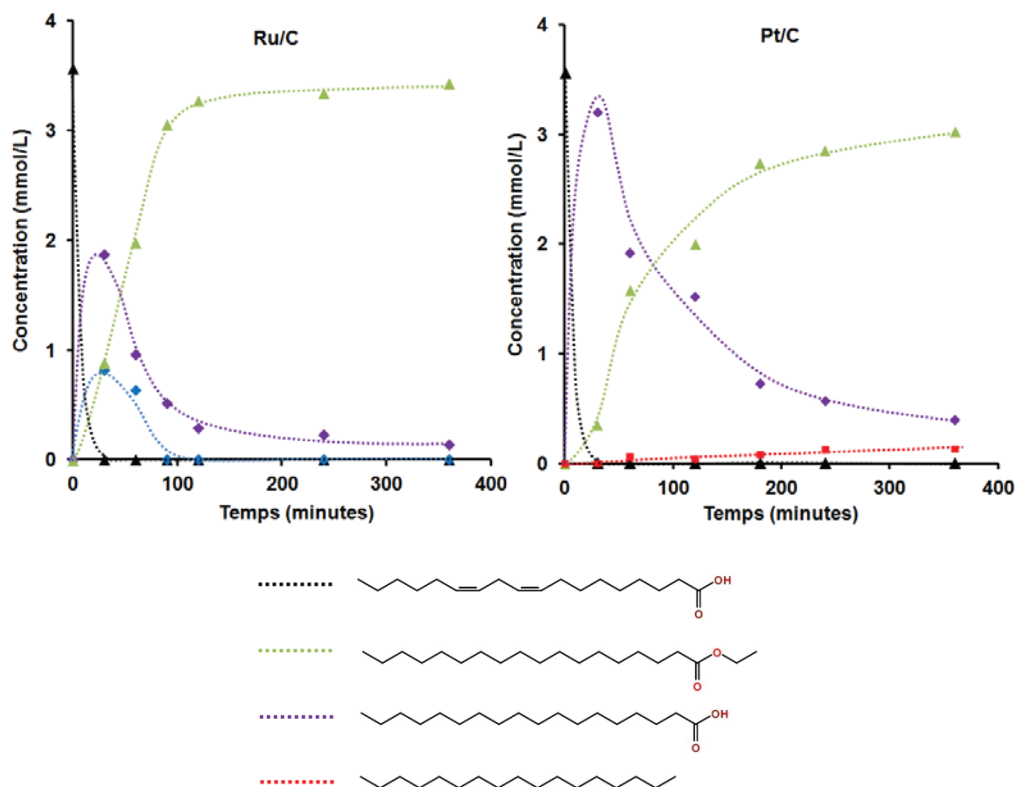


**Figure 7.5** Profil de transformation de l'acide linoléique à 2 concentrations différentes en présence de Pt/C à 350 °C. Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique trait plein, 2 g/L pointillé, 18.75 mg Pt/C.

Les profils de transformation aux deux concentrations initiales sont très similaires. Les vitesses de formation et de disparition initiales de chacun des composés sont très semblables lorsqu'elles sont exprimées en concentrations relatives (ordre de réaction apparent de 1). Ce résultat montre aussi que dans ces conditions de réaction, aucune limitation diffusionnelle interne du catalyseur n'est observée. Des estimations du module de Weisz dans les mêmes conditions confirment par ailleurs cette absence de limitation diffusionnelle interne.

## 7.2.1.3 Influence du catalyseur

## 7.2.1.3.1 Influence du métal

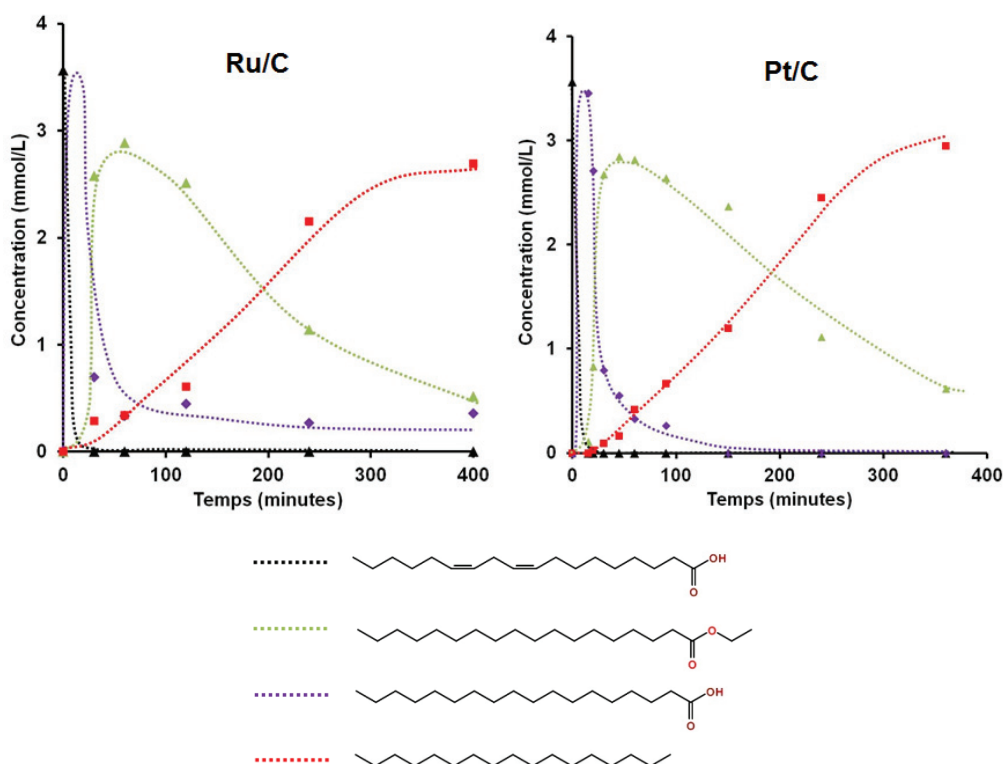


**Figure 7.6** Profil de transformation de l'acide linoléique avec deux catalyseurs différents à 300 °C. Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 18.75 mg Ru/C ou Pt/C.

Afin de connaître l'effet de la nature du métal sur les vitesses et sélectivités de réaction, un catalyseur de type Ru/C, déjà testé dans le cas de l'étude sur la transformation de l'eugénol, a été utilisé pour la conversion de l'acide linoléique, les résultats obtenus sont présentés dans les **Figures 7.6 et 7.7**, en comparaison avec ceux obtenus avec Pt/C

A 300 °C, pour les deux catalyseurs, la conversion de l'acide linoléique en produit hydrogéné est rapide. Dans le cas du catalyseur Pt/C, l'hydrogénation totale de la chaîne C18 est rapide et conduit directement à la formation d'acide stéarique dont la chaîne est totalement insaturée. Pour le catalyseur Ru/C, la présence d'acide oléique (une

insaturation) est détectée en GC/MS, montrant l'hydrogénation successive de l'acide linoléique qui passe de deux insaturations à une insaturation pour conduire à la formation d'acide stéarique saturé. Cette hydrogénation successive des deux liaisons avait déjà été observée lors des tests sans catalyseurs à 300 °C et 350 °C mais pas dans le cas des tests avec du Pt/C. Ce résultat est concordant avec les tests effectués dans le chapitre concernant l'eugénol où Ru/C apparaissait comme un bon catalyseur d'hydrogénation de chaîne alkyle en conditions hydrothermales mais montrant néanmoins une activité plus faible que Pt/C. L'acide stéarique est ensuite estérifié par l'éthanol (les intermédiaires oléate d'éthyle et linoléate d'éthyle ne sont pas observés), il est possible de supposer que les acides gras insaturés s'adsorbent sur la surface du catalyseur préférentiellement par la double liaison C=C, alors que l'acide stéarique forme un carboxylate de surface qui peut être estérifié plus facilement.



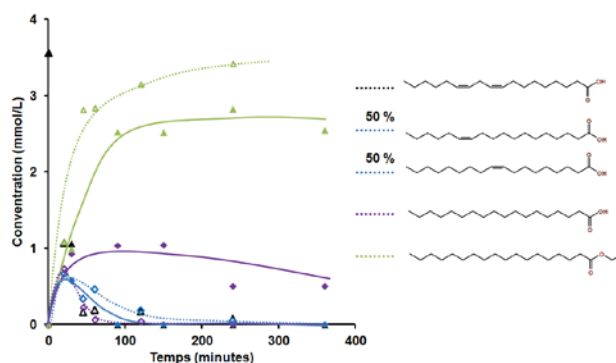
**Figure 7.7** Profil de transformation de l'acide linoléique avec deux catalyseurs différents à 350 °C. Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 18.75 mg Ru/C ou Pt/C.

A 350 °C, les profils de transformation obtenus pour les deux catalyseurs sont très similaires, le produit majoritaire étant dans ces conditions l'heptadécane. L'hydrogénation successive des deux insaturations dans le cas du Ru/C n'est plus observable du fait des vitesses de réaction plus rapides. Le rendement en heptadécane atteint 83 % après 6 heures avec Pt/C avec seulement de l'éthyle stéarate comme co-produit alors qu'une fraction d'acide stéarique est également observée avec Ru/C. Le catalyseur Ru/C est lui aussi capable de conduire à l'hydrogénation et la décarboxylation de l'acide linoléique pour former de l'heptadécane avec des sélectivités et des vitesses de réaction proches de Pt/C.

#### 7.2.1.3.2 Influence du support

Watanabe et al.<sup>16</sup> ont montré qu'à 400 °C pendant 30 minutes, l'ajout de ZrO<sub>2</sub> dans un procédé hydrothermal visant à la conversion d'acide stéarique permet d'augmenter la conversion de 68 % et d'obtenir majoritairement l'alcane C16.

Afin de voir si cette addition de ZrO<sub>2</sub> peut dans les conditions réactionnelles de ce travail améliorer la conversion de l'acide linoléique, un test a été mené avec un catalyseur de type Pt/ZrO<sub>2</sub> utilisé seul.



**Figure 7.8** Profil de réaction de l'acide linoléique sans catalyseur (marqueurs vides) et avec Pt/ZrO<sub>2</sub> (marqueurs pleins) Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 350 °C, 220 bar, 18,75 mg Pt/ZrO<sub>2</sub>.

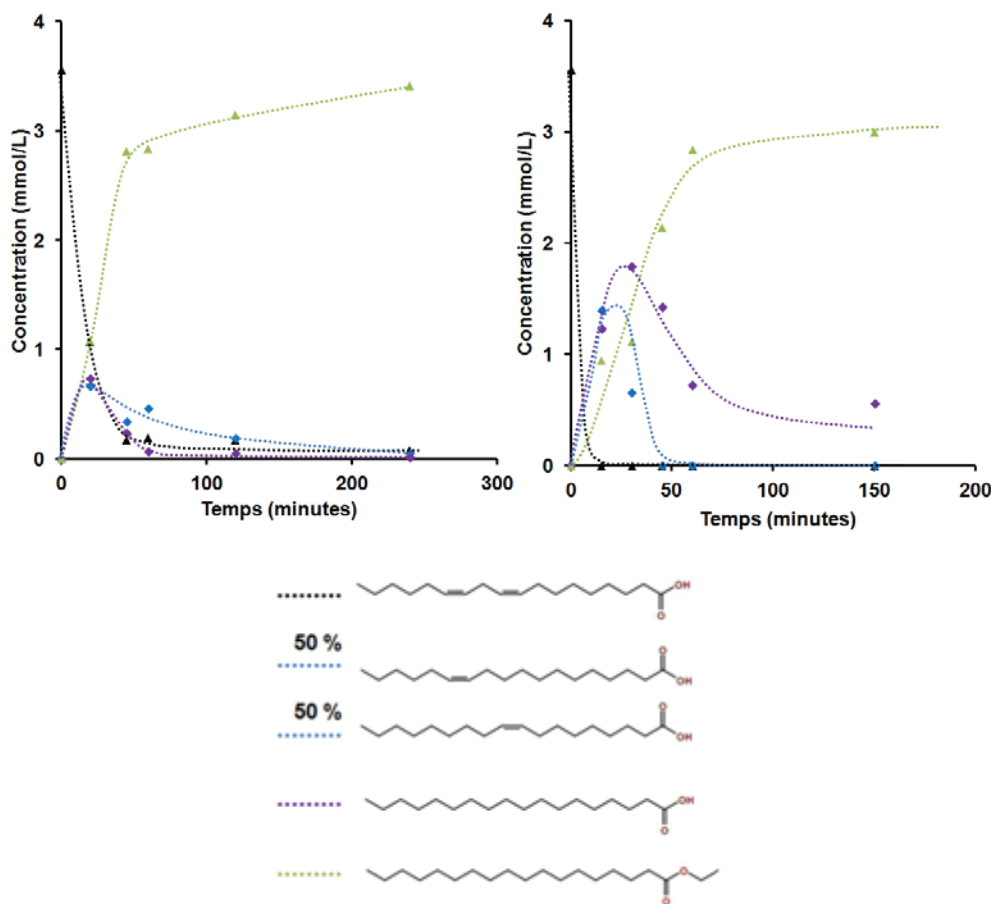
Les résultats présentés dans la **Figure 7.8** montrent l'effet de Pt/ZrO<sub>2</sub> sur la conversion de l'acide linoléique. Ces résultats montrent que ce catalyseur semble inhiber la conversion de l'acide en sa forme estérifiée. En effet, une hydrogénation de la chaîne alkyle est observée et conduit directement à l'obtention d'acide stéarique là où de l'acide oléique est observé conjointement à de l'acide stéarique dans le cas du test sans catalyseur. Cependant, une fois cette hydrogénation effectuée, la transformation en ester d'éthyle de l'acide stéarique est sensiblement plus lente en présence de Pt/ZrO<sub>2</sub>.

D'autre part, la différence principale observée à 350°C entre Pt/C et Pt/ZrO<sub>2</sub> est l'absence totale de formation d'alcane C<sub>17</sub>. Ce résultat semble indiquer un mécanisme bifonctionnel impliquant le métal et le support C pour la production d'alcane.

La zircone montre une densité relativement importante en sites acides de Lewis et il a été montré qu'en phase gazeuse, elle permet de convertir environ 12 % de l'éthanol, essentiellement en éthène (95%) et en éthanal (5%)<sup>29</sup>. La déshydratation de l'éthanol en éthène apparaît donc comme étant très favorisée en présence de zircone, comparativement à sa déshydrogénation en éthanal : ainsi, à 400 °C, la vitesse de production de l'éthène est 18 fois plus grande que celle d'éthanal<sup>30</sup>. Dans nos conditions réactionnelles (350 °C), l'hydrogène est probablement produit en quantité plus faible avec Pt/ZrO<sub>2</sub> qu'avec Pt/C ; en conséquence, la formation d'acide stéarique diminue et la formation d'heptadécane par hydrogénolyse du stéarate d'éthyle est inhibée totalement. Ce résultat suggère également que le support carbone (ou l'interface Pt-C) est impliqué dans la déshydrogénation de l'éthanol.

Afin de connaître l'effet du support charbon lorsqu'il n'est pas imprégné d'un métal noble, un test en présence de support C seul a été effectué et la **Figure 7.9** compare ce test à un test effectué sans ajout de catalyseur ni de support.

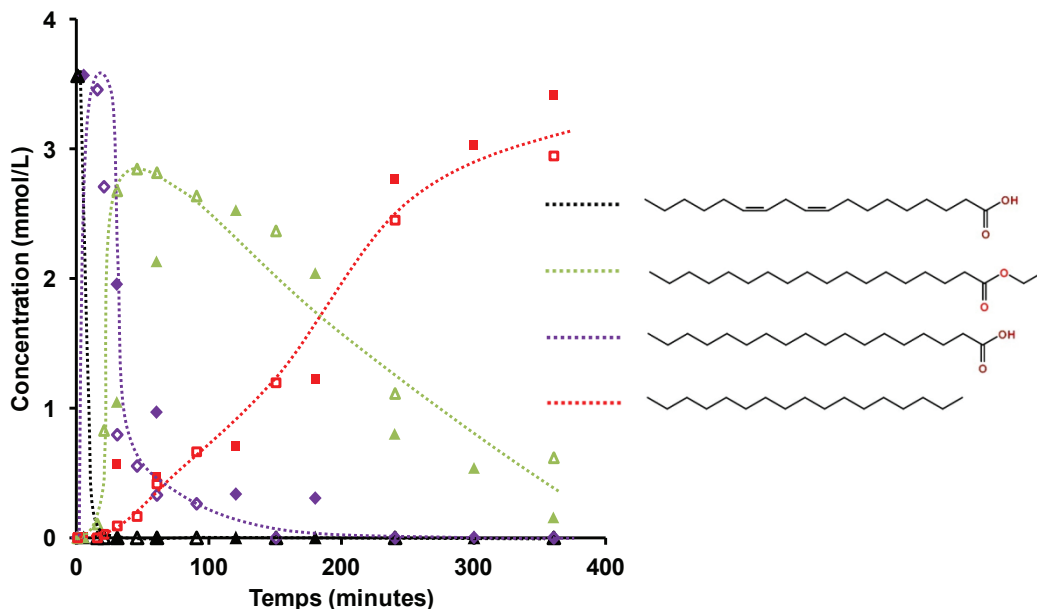




**Figure 7.9** Profil de réaction de l'acide linoléique sans catalyseur (à gauche) et avec le support charbon seul (à droite) Conditions : 50 vol.% éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 350 °C, 220 bar, 18,75 mg support charbon.

L'utilisation de charbon non imprégné conduit à l'obtention en quantités plus importantes d'acide oléique et stéarate que dans le cas d'un test sans ajout de ce support. Ce résultat semble suggérer que la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde peut se faire sur le support carbone non imprégné augmentant de fait la vitesse de formation d'hydrogène in-situ par rapport au test sans support. En revanche, aucune formation d'heptadécane n'est observée dans ce test. Ces résultats semblent confirmer un mécanisme bifonctionnel où l'hydrogénation peut se faire sur le support ou le métal mais où la perte du groupement ester nécessite la présence conjointe de Pt et de charbon.

## 7.2.1.4 Influence de la nature et de la quantité de cosolvant



**Figure 7.10** Profil de transformation de l'acide linoléique avec deux solvants différents à 350 °C. Conditions : 50 vol.% butanol ou éthanol, 50 vol.% eau, 1 g/L acide linoléique, 18.75 mg Pt/C.

La production d'heptadécane semblant provenir de l'hydrogénolyse de l'acide stéarique, il est possible que la nature et la taille du groupement ester aient une influence sur l'activité catalytique.

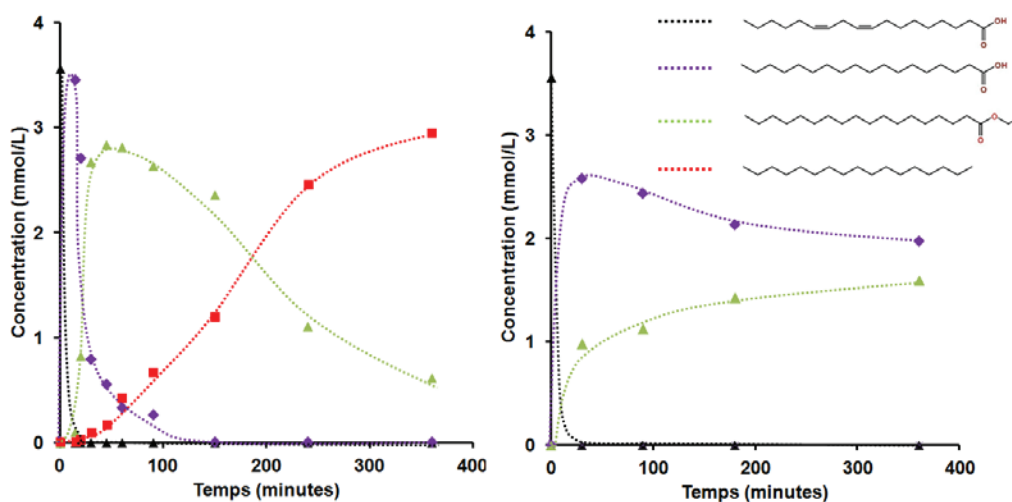
Des tests en présence de n-butanol à la place de l'éthanol comme donneur d'hydrogène ont donc été effectués. La **Figure 7.10** montre deux profils de conversion de l'acide linoléique, les résultats obtenus avec l'éthanol sont en pointillés, ceux obtenus avec le butanol présentent des marqueurs pleins.

Très peu de différences sont observées entre ces deux profils, il est important de mentionner que les marqueurs verts correspondent à la forme ester qui est un ester d'éthyle dans le cas de l'éthanol et de butyle dans le cas du butanol. Les chemins réactionnels obtenus dans les deux cas sont les mêmes, après 6 heures de réaction,

l'utilisation de butanol à la place de l'éthanol conduit à une formation d'heptadécane supérieure de 8 % par rapport à l'éthanol.

Le n-butanol, tout comme l'éthanol est un alcool primaire, la formation de l'aldéhyde correspondant doit donc être relativement similaire à celle de l'éthanol, n'affectant donc pas la production d'hydrogène.

Il est de plus important de mentionner que la précision de ces mesures est difficile à estimer. En effet, les conditions de réaction dures appliquées dans ces tests ( $P > 220$  bar) impliquent des erreurs d'analyse résultant de la collecte d'échantillons (vaporisation d'une partie du mélange à la sortie de l'autoclave car refroidissement trop lent et donc erreurs lors de l'analyse où certains composés auront plus été évaporés que d'autres).



**Figure 7.11** Influence de la quantité d'éthanol sur la sélectivité des produits de réaction (50 % d'éthanol à gauche et 10 % d'éthanol à droite) Conditions : 350 °C, 1 g/L acide linoléique, 18.75 mg Pt/C.

L'éthanol étant le donneur d'hydrogène, il est important de mesurer l'effet de la quantité de ce co-solvant ajouté à l'eau lors des tests

effectués. Un test réalisé en présence de 10 % d'éthanol au lieu de 50 % utilisé dans les tests présentés préalablement a donc été effectué. Les résultats sont présentés dans la **Figure 7.11**.

Dans le cas du test à 10 % d'éthanol, il est important de rappeler que ce solvant reste encore largement en excès par rapport à l'acide linoléique. Néanmoins des différences très importantes sont à noter entre un test à 50% et un à 10% d'éthanol.

En effet, dans ce dernier cas, l'hydrogénation de l'acide est aussi très rapide. Une formation d'ester d'éthyle est également observée mais cette estérification est beaucoup plus lente qu'en présence de 50 % d'éthanol. Ainsi après 6 heures, elle n'atteint pas 50 % alors qu'après une heure, celle-ci était totale dans le cas du test à 50 %. De plus, aucune décarboxylation n'est observée dans le cas du test à 10 %, laissant supposer que la quantité d'éthanol et le passage par la forme ester sont importants dans ce mécanisme de réaction.

Pour résumer, en présence de catalyseur, l'hydrogénation rapide de l'acide linoléique en acide stéarique est observée. Une fois cette hydrogénation effectuée, l'acide réagit avec l'éthanol du milieu pour obtenir une forme ester. L'ester se décompose donnant de l'heptadécane selon une cinétique plus lente que l'estérification. Partant de ces observations, un modèle a été développé afin de modéliser les profils de réaction obtenus en présence de Pt/C. La méthodologie ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans la section qui suit.

---

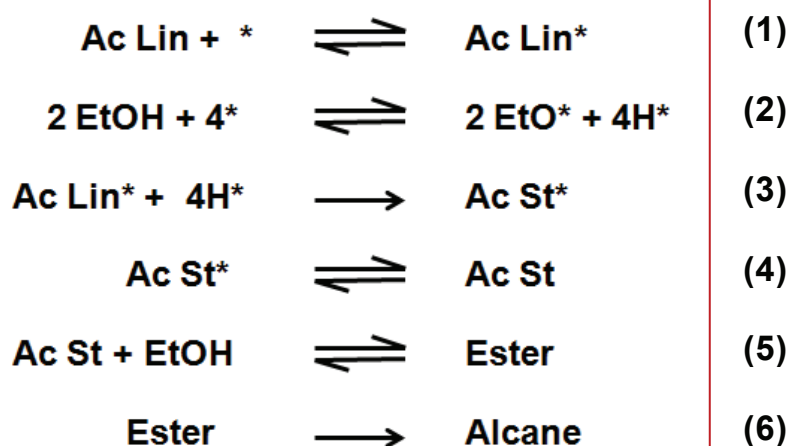
### 7.2.2 Modélisation

Les résultats des tests obtenus pour la conversion de l'acide linoléique en présence de Pt/C ont été modélisés. Premièrement un modèle a dû être déterminé, puis certains paramètres de ce modèle ont été fixés par des données issues de la littérature et des données issues de la modélisation sur l'eugénol, finalement certains paramètres ont été

estimés. La section qui suit présente les principaux résultats issus de cette modélisation.

### 7.2.2.1 Détermination du modèle

Les étapes suivantes ont été considérées pour le modèle :



La conversion de l'espèce éthoxy adsorbée (EtO\*) en acétaldéhyde (EtO\* + \*  $\rightarrow$  acétaldéhyde + H\* + \*) n'a pas été prise en compte car, comme précisé précédemment, l'acétaldéhyde n'a pu être détecté que qualitativement et l'éthanol est en large excès. Dans le schéma réactionnel ci-dessus, le symbole \* indique un atome de surface de platine qui agit comme site actif. La quantité d'atomes de surface de platine a été déterminée par chimisorption volumétrique de l'hydrogène sur le catalyseur, une valeur de  $1.1 \times 10^{-2}$  mol/kg<sub>cat</sub> a pu être déduite de cette mesure. Ce modèle est basé sur la théorie de Langmuir-Hinshelwood pour l'adsorption et la désorption des molécules d'acides et d'éthanol.

Dans ce modèle, l'hydrogénation des insaturations présentes sur l'acide linoléique étant un préalable aux réactions d'estérification et de décarboxylation, les réactions conduisant à la formation d'alcane directement à partir d'acide stéarique ou oléique devraient suivre une

cinétique plus rapide. Il est important de mentionner que ce constat a déjà été reporté dans la littérature par Savage et al. <sup>15</sup>.

Il est à noter que d'autres schémas réactionnels ont également été testés pour tenter d'ajuster les données expérimentales à un modèle cinétique notamment un modèle selon lequel la perte du groupement conduisant à l'alcane se fait conjointement sur l'acide stéarique et l'ester selon deux voies parallèles mais les paramètres n'ont pu être estimés car de trop fortes corrélations existaient entre eux.

#### 7.2.2.2 Optimisation des paramètres

Sur le modèle présenté précédemment, afin de déterminer des vitesses intrinsèques de réaction, les équilibres d'adsorption désorption sur le platine ont été fixés à partir de valeurs trouvées dans la littérature pour les étapes 1, 2, et 4. L'étape 2 correspondant à l'adsorption de l'éthanol sur la surface et à sa dissociation pour donner de l'hydrogène a de plus été fixée aux mêmes valeurs que celles considérées dans le cas de l'eugénol (cf **Chapitre 5**). Les énergies d'activation pour les étapes 5 (estérification) et 6 (perte du groupement ester) ont également été fixées à des valeurs provenant de la littérature. Les constantes correspondant à la vitesse d'étape de surface (3) ainsi que les constantes de vitesses des étapes 5 et 6 ont été estimées par une analyse de régression comprenant toutes les expériences en même temps.

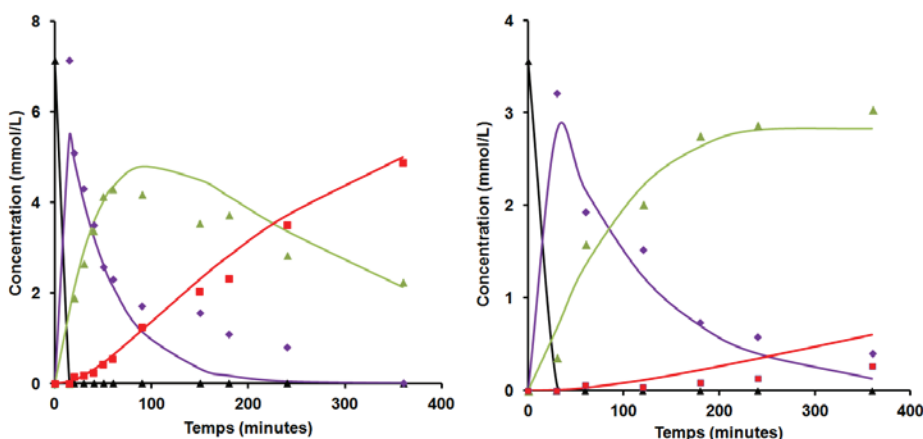
#### 7.2.2.3 Estimation des paramètres

Les paramètres ainsi estimés avec leur intervalle de confiance de 95 % sont données dans le **Tableau 7.1**. Tous les paramètres ont pu être estimés avec une bonne précision et aucune corrélation n'a été relevée entre les différents paramètres. Une valeur-F (F-value) supérieure à 500 a été calculée, qui confirme une bonne correspondance entre les

valeurs expérimentales et le modèle. Une comparaison entre le modèle et les données expérimentales est donnée dans la **Figure 7.12**, le modèle est représenté par les traits pleins, les marqueurs correspondant aux points expérimentaux.

**Tableau 7.1** Paramètres fixés et estimés pour les différentes étapes réactionnelles. Les paramètres estimés sont donnés avec un intervalle de confiance de 95 %.

| Constante de vitesse (mol/kg/s)             |                               | Energies d'activation (kJ/mol)   |              |
|---|-------------------------------|----------------------------------|--------------|
| $k_3$                                       | $4.4 \pm 1.4$                 | $E_3$                            | $100 \pm 15$ |
| Constantes d'équilibre (kPa <sup>-1</sup> ) |                               | Enthalpies d'adsorption (kJ/mol) |              |
| $K_{\text{aclin}}^{31}$                     | 0.60                          | $\Delta H_{\text{aclin}}^{31}$   | 51           |
| $K_{\text{acstea}}^{31}$                    | 0.60                          | $\Delta H_{\text{acstea}}^{31}$  | 51           |
| Constantes de vitesse (mol/s)               |                               | Energies d'activation (kJ/mol)   |              |
| $K_5$                                       | $(4.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$ | $E_{a_5}^{32}$                   | 47           |
| $k_6$                                       | $(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ | $E_{a_6}^{33}$                   | 99           |
| Constante d'équilibre (kPa <sup>-1</sup> )  |                               | Enthalpie d'adsorption (kJ/mol)  |              |
| $K_{\text{EtOH}}^{34}$                      | 0.88                          | $\Delta H_{\text{EtOH}}^{34}$    | 29           |



**Figure 7.12** Profils de transformation en fonction du temps pour deux tests à des températures (300 et 350°C) et des concentrations (3.5-7 mmol/L) différentes avec du Pt/C. Le modèle est en trait plein, les données expérimentales sont représentées par des marqueurs. Conditions : 1-2 g/L acide linoléique, 50 vol.% en éthanol, 50 vol.% en eau, 300-350 °C, P=120-220 bar, 18.75 mg Pt/C.

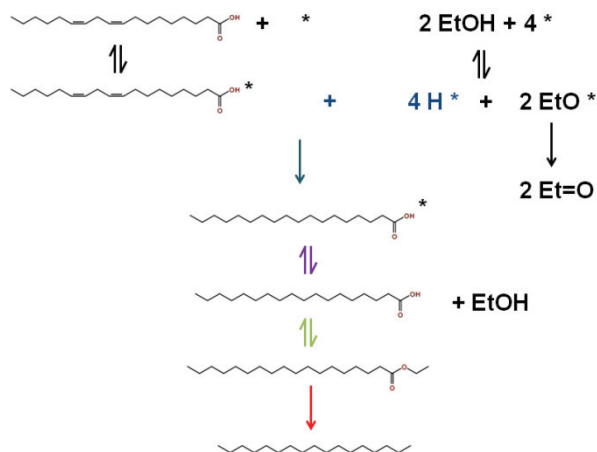
La **Figure 7.12** montre deux exemples d'ajustement du modèle aux points expérimentaux à deux températures et concentrations différentes avec les données présentées dans le **Tableau 7.1**. Compte tenu de la précision des analyses obtenues dans les conditions sévères des expérimentations menées, une bonne adéquation entre le modèle et les points expérimentaux est obtenue.

Le test effectué en présence de 10 % d'éthanol au lieu de 50 % a également été modélisé, l'ajustement correspondant à ce test donne de bons résultats même si le modèle prédit une faible formation d'heptadécane à partir de l'ester, qui n'est pas observée expérimentalement. Ce résultat est intéressant car dans ces conditions, l'éthanol reste en large excès, il confirme les résultats expérimentaux prédisant que la quantité d'éthanol dans le milieu est un paramètre important pour parvenir à la production d'heptadécane à partir de l'acide linoléique.

Dans le modèle, à partir de l'étape 5, les réactions ont lieu en milieu pseudo-homogène, le rôle du catalyseur est donc uniquement de parvenir plus rapidement à une hydrogénation des insaturations de l'acide linoléique pour conduire à l'acide stéarique et une fois cet acide formé il réagit dans le milieu réactionnel avec le co-solvant éthanol pour s'estérifier puis perdre le groupement ester aux longs temps de réaction.

L'étape de surface (3) estimée présente une énergie d'activation élevée, qui suggère que cette étape d'hydrogénation de l'acide à la surface du catalyseur peut être l'étape limitante confirmant les données de la littérature qui montrent que la perte du groupement acide des acides gras pour former l'alcane correspondant est plus aisée sur les acides gras saturés qu'insaturés.





**Figure 7.13** Mécanisme réactionnel envisagé en présence de Pt/C.

### 7.3 Conclusion

La conversion hydrothermale de l'acide linoléique à des températures entre 250 et 350 °C dans un mélange eau/éthanol a été investiguée en utilisant du Pt/C. Aux températures les plus basses, une hydrogénation des deux insaturations de la chaîne C<sub>18</sub> de l'acide linoléique est observée ainsi qu'une estérification conduisant à la formation d'un d'éthyle stéarate. A plus haute température, le même schéma réactionnel est observé mais l'élimination de l'ester est possible et conduit à la formation d'heptadécane. L'éthanol joue ici encore le rôle de donneur d'hydrogène, celui-ci étant converti en acétaldéhyde ainsi qu'en produits issus du reformage en phase aqueuse. La cinétique de ce procédé a été modélisée par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood pour l'hydrogénation de l'acide dans lequel tous les composants acides et l'éthanol sont en quasi-équilibre d'adsorption sur un seul type de site (Pts), l'acide stéarique formé étant ensuite estérifié dans un milieu pseudo-homogène. Le groupement ester est ensuite clivé pour former l'alcane C<sub>17</sub> avec une sélectivité voisine de 90 %.

---

## Références

1. Plan, I. European Industrial Bioenergy Initiative ( EIBI ). 1–47 (2014).
2. Kim, J., Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.-H. & Lee, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake. *Food Chemistry* **118**, 398–402 (2010).
3. Li, L., Coppola, E., Rine, J., Miller, J. L. & Walker, D. Catalytic Hydrothermal Conversion of Triglycerides to Non-ester Biofuels. *Energy & Fuels* **24**, 1305–1315 (2010).
4. Benjumea, P., Agudelo, J. & Agudelo, A. Basic properties of palm oil biodiesel–diesel blends. *Fuel* **87**, 2069–2075 (2008).
5. Huber, G. W., O'Connor, P. & Corma, A. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General* **329**, 120–129 (2007).
6. Snåre, M., Kubic, I. & Murzin, D. Y. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 5708–5715 (2006).
7. Khan, M. a., Yusup, S. & Ahmad, M. M. Acid esterification of a high free fatty acid crude palm oil and crude rubber seed oil blend: Optimization and parametric analysis. *Biomass and Bioenergy* **34**, 1751–1756 (2010).
8. Lacaze-dufaure, C. & Mouloungui, Z. Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol. *Applied Catalysis A: General* **204**, 223–227 (2000).
9. Hu, X., Zhou, Z., Sun, D., Wang, Y. & Zhang, Z. Esterification of Fatty Acid by Zirconic Catalysts. *Catalysis Letters* **133**, 90–96 (2009).
10. Nakagawa, T. *et al.* Reactions of supercritical alcohols with unsaturated hydrocarbons. *The Journal of Supercritical Fluids* **27**, 255–261 (2003).
11. Abdullah, T. & Croiset, E. Evaluation of an Inconel-625 Reactor and its Wall Effects on Ethanol Reforming in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **53**, 2121–2129 (2014).

12. Kolar, P. & Kojima, K. Prediction of critical points in multicomponent systems using the. *Fluid Phase Equilibria* **118**, 175–200 (1996).
13. Hicks, C. P. *et al.* The Gas-Liquid critical properties of binary mixtures. *Chemical reviews* **75**, 119–175 (1975).
14. Kitayama, Y., Muraoka, M., Takahashi, M. & Kodama, T. Catalytic Hydrogenation of Linoleic Acid over Platinum-Group Metals Supported on Alumina. *JAOCs* **74**, 525–529 (1997).
15. Fu, J., Lu, X. & Savage, P. E. Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *ChemSusChem* **4**, 481–6 (2011).
16. Watanabe, M., Iida, T. & Inomata, H. Decomposition of a long chain saturated fatty acid with some additives in hot compressed water. *Energy Conversion and Management* **47**, 3344–3350 (2006).
17. Cruz, I. O., Ribeiro, N. F. P., Aranda, D. a. G. & Souza, M. M. V. M. Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethanol over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors. *Catalysis Communications* **9**, 2606–2611 (2008).
18. Tang, Z., Monroe, J., Dong, J., Nenoff, T. & Weinkauf, D. Platinum-Loaded NaY Zeolite for Aqueous-Phase Reforming of Methanol and Ethanol to Hydrogen. *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 2728–2733 (2009).
19. Roy, B., Loganathan, K., Pham, H. N., Datye, a. K. & Leclerc, C. a. Surface modification of solution combustion synthesized Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for aqueous-phase reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 11700–11708 (2010).
20. Tokarev, a. V. *et al.* The role of bio-ethanol in aqueous phase reforming to sustainable hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 12642–12649 (2010).
21. Nozawa, T., Mizukoshi, Y., Yoshida, A. & Naito, S. Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* **146**, 221–226 (2014).
22. Nozawa, T., Yoshida, A., Hikichi, S. & Naito, S. Effects of Re addition upon aqueous phase reforming of ethanol over TiO<sub>2</sub> supported Rh and Ir catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 4129–4140 (2015).
23. Scheur, F. T. Van De & Staala, L. H. applied catalysis Effects of zinc addition to silica supported copper catalysts for the hydrogenolysis of esters. *Applied Catalysis A: General* **108**, 63–83 (1994).

24. Narasimhan, C. S., Deshpande V.M. & Ramnarayan, K. Mixed Ruthenium-Tin Boride Catalysts for Selective Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 1110–1113 (1989).
25. Deshpande V.M., Ramnarayan, K. & Narasimhan, C. S. Studies on Ruthenium - Tin Boride Catalysts I1 . Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols Analysis of Products. *Journal of Catalysis* **182**, 174–182 (1990).
26. Şenol, O., Viljava, T.-R. & Krause, a. O. I. Effect of sulphiding agents on the hydrodeoxygenation of aliphatic esters on sulphided catalysts. *Applied Catalysis A: General* **326**, 236–244 (2007).
27. Şenol, O., Viljava, T.-R. & Krause, a. O. I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Today* **100**, 331–335 (2005).
28. Behtash, S., Lu, J. & Heyden, A. Theoretical investigation of the hydrodeoxygenation of methyl propionate over Pd (111) model surfaces. *Catal. Sci. Technol.* **4**, 3981–3992 (2014).
29. Hill, I. M., Hanspal, S., Young, Z. D. & Davis, R. J. DRIFTS of Probe Molecules Adsorbed on Magnesia, Zirconia, and Hydroxyapatite Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 9186–9197 (2015).
30. Kozłowski, J. T., Behrens, M., Schlögl, R. & Davis, R. J. Influence of the Precipitation Method on Acid–Base- Catalyzed Reactions over Mg–Zr Mixed Oxides. *ChemCatChem* **5**, 1989–1997 (2013).
31. Somorjal, G. A. Desorption, Decomposition, and Deuterium Exchange Reactions of Unsaturated Hydrocarbons (Ethylene, Acetylene, Propylene, and Butenes) on the Pt(111) Crystal Face. *J. Phys. Chem.* **377**, 341–350 (1982).
32. Hangx, G. *et al.* Reaction kinetics of the esterification of ethanol and acetic acid towards ethyl acetate. *INTINT* 1–5 (2001).
33. Hay, R. W. & Bond, M. A. Kinetics of the Decarboxylation of Acetoacetic acid. *Australian Journal of Chemistry* **20**, 1823–1828 (1967).
34. Alcalá, R., Shabaker, J. W., Huber, G. W., Sanchez-castillo, M. A. & Dumesic, J. A. Experimental and DFT Studies of the Conversion of Ethanol and Acetic Acid on. *J. Phys. Chem. B.* **109**, 2074–2085 (2005).



# Discussion générale et conclusion

L'objectif de ce travail a été d'étudier la conversion de biomasse en conditions hydrothermales, en présence de catalyseurs hétérogènes et d'éthanol comme co-solvant donneur d'hydrogène.

Premièrement, différents catalyseurs ont été synthétisés, vieillis et caractérisés par diverses méthodes avant et après leur vieillissement en conditions hydrothermales. D'après les résultats de ces tests de vieillissement, certains catalyseurs potentiellement actifs ont dû être écartés de la liste car trop peu résistants aux conditions réactionnelles sévères.

La bibliométrie relative à la conversion de la lignine en conditions hydrothermales étant la plus faible parmi les divers segments de la biomasse, bien qu'elle soit l'un des constituants principaux de la biomasse végétale, il a été décidé d'investiguer plus particulièrement ce type de biomasse. Nous avons choisi d'orienter l'étude vers des molécules modèles afin d'étudier la réactivité des groupements fonctionnels des monomères de lignine ainsi que celle des différentes liaisons liant les monomères de lignine entre eux, en présence du co-solvant éthanol et de différents catalyseurs hétérogènes.

L'injection du réactif dans un autoclave déjà chargé de solvant et chauffé à la température désirée a permis d'améliorer très significativement la précision des mesures et dès lors, plusieurs études cinétiques de la conversion de molécules modèles de lignine ont été menées.

La molécule modèle d'eugénol, choisie pour sa structure chimiquement proche d'un monomère de lignine voit sa chaîne propényle isomérisée et hydrogénée dans les conditions réactionnelles. Cette réaction est fortement catalysée par l'ajout de métaux supportés sur charbon ou zircone et parmi ces métaux supportés, le Pt/C présente les meilleurs résultats. Les groupements méthoxyle et hydroxyle de cette molécule ne sont néanmoins pas impactés lors du procédé et la quantité d'oxygène présente sur la molécule d'eugénol ne diminue donc pas. Cette réaction d'hydrogénation est cependant intéressante car elle va dans le sens de l'augmentation du ratio H/C qui permet une augmentation de la capacité calorifique du substrat en question. La précision des analyses

effectuées sur les échantillons collectés a également permis une modélisation des résultats obtenus par un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood où l'eugénol et l'éthanol sont en adsorption compétitive, les étapes limitantes de cette hydrogénation de la chaîne propényle étant les étapes de surface.

Le catalyseur Pt/C a également été testé sur les différentes liaisons C-O et certaines liaisons C-C présentes au sein de la lignine ou de ses produits de dégradation. Il ressort de cette étude que certains clivages de liaisons sont catalysés par Pt/C, la sélectivité des réactions étant souvent impactée dans le cas d'ajout de catalyseur, la plupart du temps car ce catalyseur permet une hydrogénation rapide des insaturations présentes sur les monomères formés. L'eugénol préalablement étudié est formé lors du clivage d'une liaison  $\beta$ -O-4 qui devrait conduire à l'obtention d'un alcool coniférylique (monomère de lignine). En effet, des réactions de déshydratation se produisent dans les conditions réactionnelles et les différents groupements OH non phénoliques présents sur la molécule sont donc éliminés, ce qui est favorable au rapport C/O.

Les liaisons C-C présentes entre des groupements aromatiques n'ont pu être clivées que si ces groupements aromatiques portent des substituants oxygénés. En présence de Pt/C, il a de plus été possible de décarboxyler l'acide  $\alpha$ -phénylcinnamique pour former du bibenzyle.

L'ajout de catalyseur de type Pt/C permet donc dans certains cas de cliver plus rapidement les dimères testés pour obtenir des monomères mais cet ajout présente également l'intérêt de permettre la réduction de la teneur en oxygène de certaines molécules via la perte de certains groupements oxygénés (acide carboxylique, alcools non phénoliques...) et conjointement d'augmenter la teneur en hydrogène via une hydrogénation rendue possible par l'emploi d'éthanol comme solvant donneur d'hydrogène. Néanmoins, les groupements oxygénés des noyaux aromatiques ne sont jamais éliminés dans nos conditions réactionnelles, ce qui suggère qu'une désoxygénation totale des composés modèles de lignine n'est possible que dans des conditions d'HDO poussées (haute température, forte pression d'hydrogène et catalyseurs spécifiques de type Ni-Mo ou Co-Mo).



Le fait que Pt/C favorise les réactions de décarboxylation conjointement aux réactions d'hydrogénation a conduit à mener une étude cinétique sur la transformation de l'acide linoléique en présence ou non de catalyseur, en conditions hydrothermales et en présence d'éthanol comme co-solvant.

Les résultats obtenus montrent que l'hydrogénation et la perte de la fonction acide de la molécule sont possibles dans des conditions sévères ( $T=350\text{ °C}$ ), la perte du groupement acide semblant devoir passer par l'estérification de l'acide en sa forme éthyle stéarate. Ces résultats ont également été modélisés : L'hydrogénation de la chaîne suivant un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood et l'estérification ainsi que la décarboxylation ayant ensuite lieu en milieu pseudo-homogène. Là encore, les étapes limitantes semblent être les étapes de surface. Le passage de conditions sous-critiques à supercritiques du mélange eau-éthanol n'a pas d'influence significative sur les produits de réaction.

Le développement et la mise en place d'une méthode dans laquelle l'injection initiale du réactif se fait dans un réacteur chaud et chargé du solvant couplé à un système de collecte d'échantillons liquides dans l'autoclave pendant le procédé ont permis d'obtenir une très bonne précision des mesures cinétiques compte tenu de la sévérité des conditions réactionnelles dans le système. Les résultats obtenus ont pu être modélisés et des paramètres cinétiques ont ainsi pu être estimés.

**Perspectives :**

Les résultats obtenus ici montrent que l'ajout de catalyseur hétérogène de type Pt/C, peu sensible à la sévérité des conditions du milieu hydrothermal, a un effet bénéfique sur la valorisation des molécules issues de la biomasse. Il sera néanmoins nécessaire d'étudier le vieillissement et l'éventuel empoisonnement du catalyseur sous conditions réactionnelles. La formulation simple de ce catalyseur pourrait probablement être optimisée pour une meilleure sélectivité vers des produits de réaction valorisables.

Par la suite, il serait intéressant de complexifier les charges étudiées, par exemple en combinant plusieurs composés modèles susceptibles de réagir entre eux et d'étudier les mécanismes réactionnels mis en jeu. Pour cela, de nouvelles méthodes d'analyse doivent être développées.

En vue d'un développement industriel, il serait également intéressant de démontrer que ce type de procédé peut fonctionner en réacteur continu afin d'augmenter les quantités de biomasse traitables lors d'un seul test, et sur charges réelles.

Enfin, il pourrait être pertinent de s'intéresser à la capacité calorifique des mélanges obtenus car il est envisageable que les produits obtenus soit utilisables en les mélangeant à des carburants conventionnels quand bien même tous les groupements oxygénés présents sur les molécules de départ ne sont pas éliminés durant le procédé.



# Annexes



---

## RESUME en français

La liquéfaction de biomasse en conditions hydrothermales est un procédé intéressant pour les ressources contenant naturellement une part importante d'eau. Ce type de procédé a lieu dans des conditions de hautes température et pression (250-370 °C, 50-250 bar). Dans ces circonstances, différentes propriétés physico-chimiques de l'eau sont modifiées permettant notamment de faciliter les réactions de dégradation des polymères structurant la biomasse. Ce travail de thèse a eu pour but l'étude de la réactivité en conditions hydrothermales de différentes molécules modèles représentant divers segments d'une biomasse concrète. L'effet de l'ajout de catalyseurs hétérogènes dans le milieu réactionnel a été étudié. Ces catalyseurs ont été caractérisés avant et après les avoir soumis à des conditions hydrothermales. Le catalyseur Pt/C synthétisé présentant des résultats prometteurs, différentes études cinétiques ont été menées sur les molécules modèles ciblées en présence de ce catalyseur.

---

## TITRE en anglais

### **Hydrothermal catalytic conversion of biomass model compounds**

---

## English ABSTRACT

Hydrothermal liquefaction of biomass is a promising process for resources with high water content. This type of process takes place under high temperature and pressure conditions (250-370 °C, 50-250 bar). Under these circumstances, various water physicochemical properties are modified and enable to facilitate degradation reactions of polymers that structure biomass. The aim of this PhD work is to investigate the reactivity of biomass model compounds (representative of diverse real biomass segments) in hydrothermal media. The effect of the addition of heterogeneous catalysts in reaction conditions has been studied. These catalysts have previously been characterized before and after an aging in hydrothermal conditions. Synthesized Pt/C catalyst presents promising results and thus various kinetic studies have been conducted with targeted model compounds in the presence of Pt/C.

---

## DISCIPLINE

Catalyse et Chimie-Physique

---

MOTS-CLES : hydrothermal liquefaction • biomass • lignin • Pt/C • reaction mechanisms • kinetics • catalysis • eugenol • linoleic acid • lignin dimers •  $\alpha$ -O-4 •  $\beta$ -O-4 • 4-O-5 •  $\alpha$ -1 •  $\beta$ -1 •

---

## INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

IRCELYON, 2 avenue Albert EINSTEIN, 69626, Villeurbanne Cedex

---