



HAL
open science

Synthèse catalytique de lévulines de butyle à partir de biomasse en présence d'alcools ou d'oléfines

Alexandre Demolis

► **To cite this version:**

Alexandre Demolis. Synthèse catalytique de lévulines de butyle à partir de biomasse en présence d'alcools ou d'oléfines. Catalyse. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1180 . tel-01560792

HAL Id: tel-01560792

<https://theses.hal.science/tel-01560792>

Submitted on 12 Jul 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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1180

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1
Ecole Doctorale ED 206
(Chimie, Procédés, Environnement)

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 12/10/2016

par

Alexandre DEMOLIS

Synthèse catalytique de lévulines de butyle à partir de biomasse en présence d'alcools ou d'oléfines

Devant le jury composé de :

M. FONGARLAND Pascal

Professeur d'Université, Université Lyon 1

Mme. VIGIER DE OLIVEIRA, Karine

Maître de Conférences, HDR, Université de Poitiers

M. KATRYNIOK Benjamin

Maître de Conférences, HDR, Ecole centrale de Lille

Mme. DRAYE, Micheline

Professeur d'Université, Université Savoie Mont Blanc

M. RATABOUL Franck

Chargé de Recherche CNRS, HDR, Université Lyon 1

Mme. ESSAYEM Nadine

Directrice de Recherche CNRS, Université Lyon 1

Examineur

Rapporteuse

Rapporteur

Examinatrice

Directeur de thèse

co-Directrice de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

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. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C 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. le Professeur E. PERRIN

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

Remerciement

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse Franck Rataboul qui m'a fait confiance pour défendre et réaliser cette thèse. Merci de m'avoir soutenu et orienté durant ces trois années. Ses conseils m'ont permis d'acquérir une rigueur qui me faisait défaut et son aide a été cruciale dans l'avancé de mon travail.

Je remercie aussi ma co-encadrante de thèse Nadine Essayem qui m'a apporté de nombreux conseils malgré ses nombreuses responsabilités.

Je tiens à remercier les Maîtres de conférences Karine Vilgier de Oliveira et Benjamin Katryniok d'avoir accepté de juger ces travaux en tant que rapporteurs. Je remercie également le Professeur Micheline Draye d'avoir accepté de faire partie des membres de ce jury et le Professeur Pascal Fongarland qui me fait l'honneur de le présider.

Je remercie Michel Lacroix, ancien directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et L'Environnement de Lyon (IRCELYON) et sa successeuse Catherine Pinel, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire dans le cadre de ma thèse, ainsi que Jean-Marc Lancelin, ancien directeur de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon et son successeur Stéphane Daniele, pour m'avoir permis de m'inscrire en tant qu'étudiant en thèse.

Mes remerciements sincères aux personnels techniques et scientifiques de l'IRCELYON qui me sont venus en aide et ont su me conseiller. Merci à Noelle Christin et Pascale Mascunan pour leur bonne humeur, à Michel Dupanloup pour avoir toujours été là pour réparer mes bêtises et à Yoann Aizac, Thibaut Cornier et Chantal Lorentz pour leur aide précieuse.

Merci à toute l'équipe CDFA de m'avoir accueilli et intégré, merci particulièrement à Marion Eternot pour son aide et sa compagnie, merci à Aude-claire Doiseau avec qui j'ai passé d'agréable moment grâce à sa bonne humeur, merci à Francis Bougie et Maxime Rivière pour leur compagnie et merci à tous les anciens doctorants qui sont partis avant moi et qui ont rendu mes débuts à l'institut très agréables.

Un grand merci à mes compagnons de table le midi autour des « boîtes » avec qui j'ai passé de bons moments et appris de bonnes recettes de cuisine.

Enfin je tiens à remercier ma famille et mes proches qui me supportent tous les jours. Merci à mon père et à mère pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui, et merci à ma compagne pour son soutien, sa patience et surtout son amour.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : Etat de l'art et situation du sujet	15
I. La biomasse	15
1. Composition de la biomasse	15
2. Extraction de la cellulose	18
2.1. Traitements physiques et mécaniques	19
2.2. Traitements physico-chimiques	19
2.3. Traitements chimiques	19
3. Conversion de la cellulose	20
II. Les esters lévuliniques	22
1. Propriétés des esters lévuliniques	22
2. Synthèse des esters lévuliniques	24
2.1. Estérification de l'acide lévulinique	24
2.1.1. Estérification par catalyse homogène	25
2.1.2. Estérification par catalyse hétérogène	26
2.2. Conversion du furfural	30
2.3. Conversion de saccharides	34
2.4. Conversion de la cellulose	38
III. Bilan et situation du sujet	44
CHAPITRE 2 - Protocoles expérimentaux	47
I. Produits chimiques	47
II. Synthèse des esters lévuliniques non-commerciaux	47
1. Synthèse du lévulinate d' <i>iso</i> -butyle et du lévulinate de <i>sec</i> -butyle	47
2. Synthèse du lévulinate de <i>tert</i> -butyle par estérification de Steglich ¹⁰⁹	48
III. Synthèse des catalyseurs hétérogènes	49

1. Synthèse de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	49
2. Synthèse de $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	49
3. Synthèse de la zircone sulfatée (ZrS)	49
IV. Conversion de l'acide lévulinique et de la cellulose	49
1. Réactivité non catalytique de la cellulose dans le butanol (Chapitre 3).....	49
2. Synthèse des lévulinate de butyle directement à partir de la cellulose par catalyse homogène et hétérogène (Chapitre 4 et 5).....	50
3. Estérification par les oléfines (Chapitre 6).....	50
3.1. Estérification dans un autoclave fermé	50
3.2. Estérification dans un flacon de verre	51
3.3. Isolation du lévulinate de tert-butyle.....	51
3.4. Imprégnation de la cellulose	51
V. Analyse des milieux réactionnels	52
1. Mesure de la liquéfaction de la cellulose	52
2. Calcul des rendements.....	52
3. Analyse chromatographique phase gaz (GC-FID)	52
4. Analyse chromatographique phase gaz (GC-MS).....	53
4.1. Conversion de la cellulose dans les isomères de butanol	53
4.2. Conversion de l'acide lévulinique et de la cellulose avec les isomères de butène	53
5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	53
6. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac	53
7. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)	53
8. Analyse par spectroscopie infra-rouge	53
9. Isothermes d'adsorption et surface spécifique	54
10. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN).....	54
10.1. Analyse d'échantillon liquide.....	54
10.2. Analyse d'échantillon solide	54

CHAPITRE 3 : Réactivité non catalytique de la cellulose dans le butanol : Etude des paramètres influents	55
I. Introduction.....	55
II. Analyse de la cellulose	55
III. Etude des paramètres de la réaction	57
1. Conditions supercritiques des isomères de butanol.....	57
2. Etude de l'influence de la température.....	59
3. Etude de l'influence de la pression et de l'état supercritique.....	60
4. Etude de l'influence de la nature de l'alcool.....	62
IV. Conclusion	63
CHAPITRE 4 – Synthèse des lévulinates de butyle directement à partir de la cellulose en présence de H₂SO₄	65
I. Introduction.....	65
II. Etude détaillée des paramètres influents.....	65
1. Etude de la concentration de H ₂ SO ₄	65
2. Déshydratation des alcools.....	66
3. Comparaison de la réactivité des alcools à 300°C.	67
4. Comparaison de la réactivité des alcools à 200°C	71
5. Etude de la quantité d'eau	72
6. Pré-liquéfaction	75
7. Mélanges de solvants	76
III. Conclusion.....	79
CHAPITRE 5 – Synthèse des lévulinates de butyle directement à partir de la cellulose par catalyse hétérogène	81
I. Introduction.....	81
II. Etude préliminaire et screening de catalyseurs.....	81
1. Etude de l'influence de la température sur la conversion de la cellulose.....	81
2. Screening de catalyseurs	83

III. Comparaison de l'activité de la zircone sulfatée et des sels d'hétéropolyacides de césium pour la conversion de la cellulose	85
1. Influence de certains paramètres de réaction	85
2. Comparaison de la réactivité des isomères du butanol	87
3. Ajout d'éther dibutylique comme co-solvant.....	88
4. Pré-liquéfaction	88
IV. Réutilisation des catalyseurs	89
1. Réutilisation des catalyseurs sans prétraitements.....	89
2. Analyse de la zircone sulfatée et des sels d'hétéropolyacides de césium	92
2.1. Données physiques des catalyseurs frais.....	92
2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	93
2.3. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac	94
2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	96
2.5. Analyse élémentaire	99
2.5.1. En absence de cellulose.....	99
2.5.2. En présence de cellulose	101
3. Réutilisation des catalyseurs avec prétraitements	102
3.1. Régénération de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	102
3.2. Recyclage de ZrS	106
V. Conclusion.....	108
CHAPITRE 6 – Synthèse des lévulinate de butyle par estérification avec des isomères de butène	111
I. Introduction et état de l'art.....	111
II. Réactivité de l'acide lévulinique avec le 1-butène	115
1. Etude de l'effet du solvant	115
1.1. Estérification dans les solvants purs.....	116
1.2. Etude de l'effet de la présence d'additifs	118
1.3. Mélange de solvants	119

2. Augmentation de la quantité d'oléfine	120
3. Etude de l'effet du temps de réaction	120
III. Conversion de l'acide lévulinique avec l' <i>iso</i> -butène	123
1. Etude préliminaire de reproduction des conditions de la littérature avec l' <i>iso</i> -butène	123
2. Estérification dans la γ -butyrolactone	125
2.1. Etude de l'effet de la concentration en eau	125
2.2. Etude de l'effet de la concentration en acide sulfurique et de la température	126
2.3. Etude de l'effet de la concentration en acide lévulinique	127
3. Comparaison de réactivité des solvants	128
3.1. Estérification avec l' <i>iso</i> -octane	128
3.2. Adaptation de la température aux solvants	128
4. Comparaison de réactivité des oléfines	130
IV. Estérification par catalyse hétérogène.....	131
1. Comparaison de la réactivité des oléfines en présence d'un catalyseur hétérogène	131
2. Réutilisation des catalyseurs hétérogènes pour la synthèse du lévulinate de <i>tert</i> -butyle	133
V. Conversion de la cellulose.....	134
1. Conversion de la cellulose en lévulinate de <i>sec</i> -butyle.....	135
1.1. Conversion de la cellulose sans prétraitement	135
1.2. Conversion de la cellulose prétraitée	136
2. Conversion de la cellulose en lévulinate de <i>tert</i> -butyle	136
VI. Conclusion	137
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	141
ANNEXES.....	145
I. Généralités sur les hétéropolyacides (HPA) utilisés	145
1. Structure des hétéropolyacides.....	145

2. Analyse par spectroscopie infra-rouge des sels de césium frais	147
3. Méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG).....	148
II. Analyse complémentaire	151
1. Spectres RMN ¹ H.....	151
1.1. Lévilinate de sec-butyle (Protocole expérimental II.1)	151
1.2. Lévilinate d'iso-butyle (Protocole expérimental II.1).....	151
1.3. Lévilinate de tert-butyle obtenu par estérification de Steglich (Protocole expérimental II.2)	152
1.4. Lévilinate de tert-butyle obtenu à partir de butène (Protocole expérimental IV.3.3)	152
1.5. Etude de la stabilité de la γ -Butyrolactone (Chapitre 6).....	153
2. Spectres RMN ¹³ C.....	153
2.1. Etude de la stabilité de la γ -Butyrolactone (Chapitre 6).....	153
3. Analyse thermogravimétrique	154
3.1. Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5)	154
3.2. Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5).....	154
4. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac	155
4.1. Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5)	155
4.2. Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5).....	155
5. Isothermes d'adsorption	156
5.1. Isothermes d'adsorption de Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5)	156
5.2. Isothermes d'adsorption de Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5).....	156
5.3. Isothermes d'adsorption de Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (Chapitre 5)	157
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	159

INTRODUCTION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse concerne la préparation d'esters lévuliniques à partir de biomasse. En particulier, la formation de lévulinate de butyle a été étudiée en raison du grand intérêt que ces esters peuvent présenter comme produits biosourcés potentiellement appelés à substituer des produits issus de ressources fossiles. Pour ce faire, nous avons notamment étudié la réactivité de la cellulose et de l'acide lévulinique avec des alcools et des oléfines comme agents d'estérification, et en présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes.

Le premier chapitre consacré à l'état de l'art et à la situation du sujet comporte donc trois parties. La première présente rapidement la ressource biomasse, et plus particulièrement la cellulose et l'obtention de ses dérivés comme l'acide lévulinique. La seconde partie est consacrée aux esters lévuliniques où leurs propriétés et voies de synthèse sont détaillées. La troisième partie situe le sujet, présente précisément les objectifs de ce travail et l'approche utilisée.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des méthodes expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre décrit la réactivité de la cellulose dans des isomères du butanol, en absence de catalyseur.

Les quatrième et cinquième chapitres traitent de la réactivité de la cellulose dans des isomères du butanol, en présence respectivement d'acide sulfurique et de catalyseurs hétérogènes pour la synthèse de lévulinate de butyle. Comme pour le chapitre précédent, l'accent a été mis sur l'influence des isomères du butanol sur l'efficacité de la transformation.

Le dernier chapitre est consacré à une étude détaillée de l'utilisation de butènes comme agents d'estérification pour la synthèse catalytique de lévulinate de butyle à partir d'acide lévulinique ou de cellulose.

CHAPITRE 1 : Etat de l'art et situation du sujet

I. La biomasse

1. Composition de la biomasse

La biomasse est l'ensemble des matières organiques d'origine végétale, animale ou fongique et peut être valorisée directement sous forme de chaleur par combustion mais aussi après transformation en biocarburants, biocomposants ou biomatériaux. Elle est composée de trois constituants principaux lesquels peuvent être valorisés de différentes façons.

- La biomasse lignocellulosique, riche en polysaccharides facilement hydrolysables comme l'amidon ou le saccharose (Figure 1) se trouve dans des végétaux tels que les céréales, la canne à sucre, la pomme de terre. Ces constituants permettent, par fermentation, grâce à l'action de levure ou de bactérie, d'obtenir du bioéthanol et du biobutanol¹. Utilisés comme biocarburants de substitution, ils contribuent à permettre aussi la réduction de polluants et donc la diminution de gaz à effet de serre et de l'acidité de l'eau de pluie grâce à l'absence de soufre².

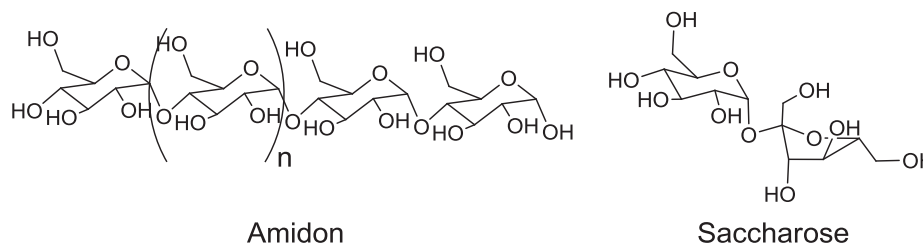


Figure 1: Polysaccharide et disaccharide.

- La biomasse oléagineuse, colza, tournesol, palmier à huile etc... riche en lipides est cultivée pour sa production d'huiles végétales. De nombreuses études ont montré que ces huiles, composées de triglycérides (tri-esters à longues chaînes carbonées) pouvaient être transformées en esters méthyliques ou éthyliques d'acide gras³ en une étape de transesterification catalysée par un catalyseur basique ou acide (Figure 2). Les esters gras ainsi obtenus peuvent être utilisés comme additif au gazole pour les moteurs Diesel.

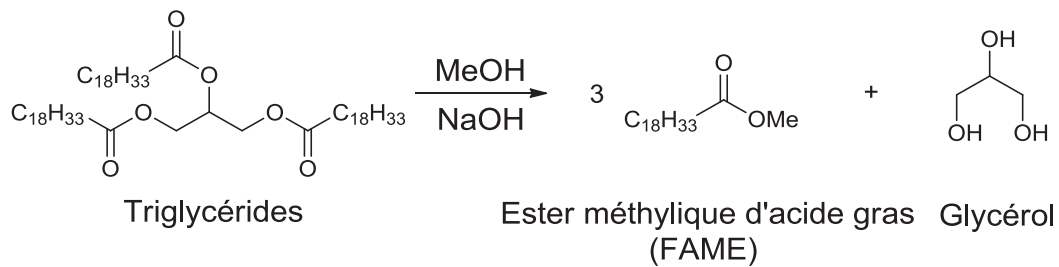


Figure 2: Formation de bioester⁴

Ces 2 constituants forment la première catégorie pour les bioraffineries dites de première génération. Cette dernière a pour principe de valoriser les sucres de la biomasse « à glucides » en alcool par fermentation et les huiles de la biomasse oléagineuse en esters gras par transesterification. Mais l'utilisation et le développement par les bioraffineries de ces plantes utilisées pour l'alimentation est une limitation majeure à leur développement. En effet, pour fonctionner les bioraffineries ont alors besoin de terres arables pour obtenir leurs matières premières ce qui les met directement en compétition avec l'industrie agroalimentaire qui doit rester une priorité.

- La biomasse lignocellulosique majoritaire, est composée en proportions variables selon la source, de lignine, d'hémicelluloses et majoritairement de cellulose⁵ (Figure 3). Valorisable par différentes voies, elle se révèle être une source d'énergie renouvelable très intéressante. La lignocellulose est ainsi la source de carbone renouvelable la plus abondante sur la planète et donc une source potentielle de biocarburants et de molécules plateformes pour substituer en partie les dérivés du pétrole, souvent synonymes de source de pollution et de raréfaction future.

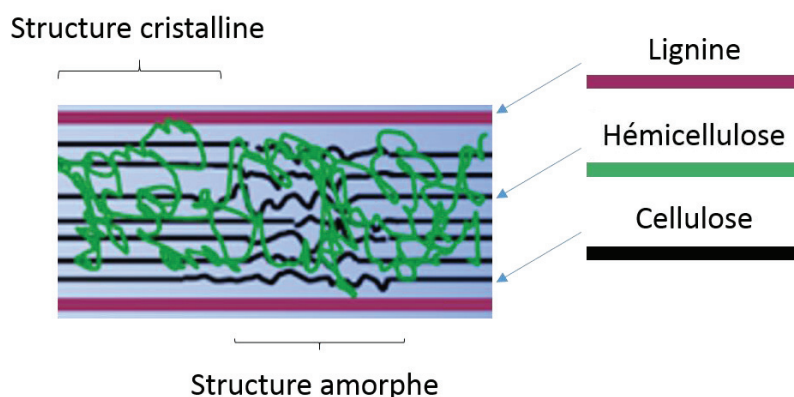


Figure 3: Composition de la lignocellulose.

La lignocellulose est la matière première des bioraffineries dites de deuxième génération et à l'avantage de ne pas engendrer de conflits directs avec l'industrie agroalimentaire. Les sources de lignocelluloses sont :

- Le bois et déchets agricoles et forestiers (paille, bagasse ...)
- Les déchets de l'industrie du papier (sciure, papier usagé, liqueur noire ...)
- Les cultures dédiées à fort rendement et forte croissance.

Parmi les trois constituants majoritaires de la lignocellulose, les hémicelluloses sont minoritaires. Elles occupent le rôle de « ciment » entre la cellulose et la lignine et permettent ainsi la cohésion des fibres. Les hémicelluloses sont des polysaccharides dont la composition varie en fonction de l'espèce végétale dont elles sont issues. Devant cette diversité importante, il est très difficile de répertorier toutes les structures existantes. Néanmoins, certaines structures d'hémicelluloses sont plus présentes que d'autres. Les xylanes constituent la famille d'hémicelluloses la plus abondante et sont extraits des bois feuillus. Ils sont composés d'une chaîne principale de xylose d'où ils tirent leur nom. Cette chaîne peut posséder certaines fonctions alcool qui sont substituées par des unités saccharidiques ou d'autres groupements. Les xylanes les plus abondants étant les glucuronoxylanes (Figure 4)⁶. Les hémicelluloses sont généralement composées de petites chaînes amorphes. Ces caractéristiques font qu'elles sont facilement hydrolysables en milieu acide ou basique même dilué permettant ainsi la production de nombreux sucres, acides, alcools etc⁷ ...

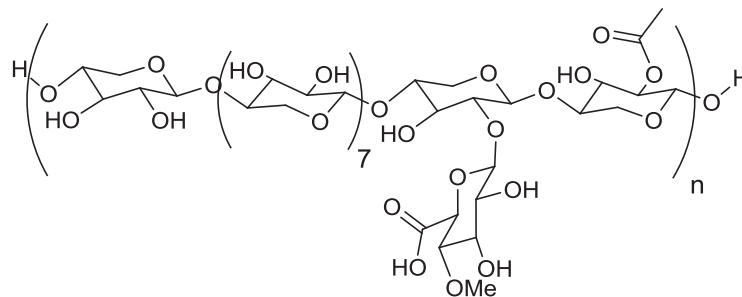


Figure 4: Le 4-O-methylglucuronoxylane, exemple d'hémicelluloses.

Le deuxième constituant majoritaire de la lignocellulose est la lignine. Comme les hémicelluloses, sa structure est variée et mal connue précisément, il est donc difficile de définir une description unique de la lignine. Il s'agit d'un polymère aromatique complexe présentant de très nombreuses ramifications et très hydrophobe. La lignine est essentiellement utilisée comme combustible lors des procédés papetiers d'où elle est extraite.

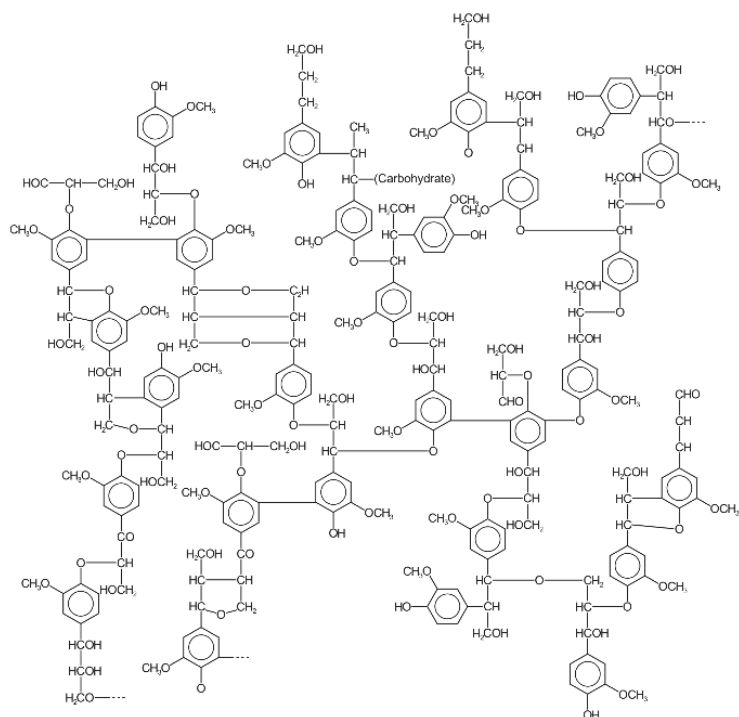


Figure 5: Lignine.

Le biopolymère renouvelable constituant majoritairement la lignocellulose est donc la cellulose. Elle se situe au cœur des fibres de lignocelluloses, protégée par la lignine. Il s'agit d'un polymère de taille généralement plus longue que les polymères d'hémicelluloses, composé d'unités de glucose (Figure 6). Les chaînes de cellulose présentent des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires aboutissant à une structure cristalline très ordonnée beaucoup plus résistante que les hémicelluloses. Ces propriétés font de la cellulose un matériau difficilement hydrolysable dans des milieux usuels, dans des conditions douces de température. Néanmoins, son abondance et la grande variété de produits pouvant être issus du glucose ont incité certains à rechercher des méthodes efficaces de valorisation chimique de ce polymère renouvelable.

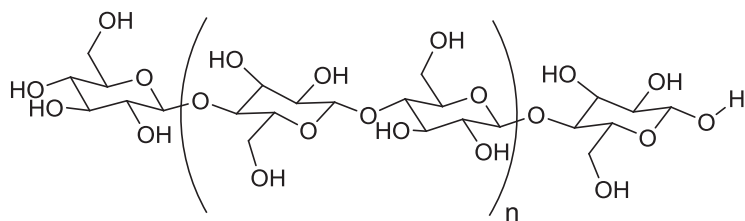


Figure 6: Cellulose.

2. Extraction de la cellulose

Avant de pouvoir utiliser la cellulose comme matière première pour l'élaboration de molécules chimiques d'intérêt, il est préférable de fractionner les constituants de la lignocellulose. Devant la différence de réactivité avec la lignine et les hémicelluloses, il est parfois difficile selon la

nature de la lignocellulose de séparer efficacement ces deux polymères de la cellulose. Les différentes méthodes existantes peuvent être distinguées en trois groupes, les méthodes physiques, mécaniques, physico-chimiques et chimiques.

2.1. Traitements physiques et mécaniques

Ce type de traitement permet d'augmenter la surface accessible de la cellulose plutôt que de réaliser efficacement son extraction de la lignocellulose⁸. Un broyage mécanique la réduisant à des fragments de l'ordre du millimètre, aura pour effet de réduire le degré de polymérisation de ses constituants et de diminuer la cristallinité de la cellulose.

2.2. Traitements physico-chimiques

La thermohydrolyse, exemple type de cette catégorie de traitements, consiste en un traitement thermique de la lignocellulose en milieu aqueux, sous de fortes pressions, entre 180 et 200 °C, pour des temps courts de réaction, inférieurs à 15min⁹. Cette technique en plus de diminuer le degré de polymérisation des polymères, permet une solubilisation complète des hémicelluloses et partielle de la lignine tout en augmentant grandement la réactivité ultérieure de la cellulose.

Un autre traitement de la biomasse, dit d'explosion à la vapeur, consiste à chauffer rapidement la lignocellulose à environ 235°C pendant quelques minutes par injection de vapeur d'eau à haute pression puis de décompresser brutalement le réactif¹⁰. Il est aussi possible d'utiliser le dioxyde de carbone, mais le procédé n'a pas suscité autant d'intérêt que l'explosion à la vapeur d'eau¹¹ en raison de son coût plus élevé. En condition faiblement acides, cette méthode permet une solubilisation totale des hémicelluloses et une destruction importante de la structure lignocellulosique augmentant le rendement de la conversion successive de la cellulose. Une variante de ce procédé consiste à utiliser de l'ammoniac liquide à haute température à la place de la vapeur d'eau. Le traitement est réalisé entre 100 et 130 °C pendant 1 à 2 h avant que la pression soit relâchée brusquement. Mais les hémicelluloses sont peu solubilisées et la lignine peu modifiée, rendant cette méthode moins intéressante que les précédentes¹².

2.3. Traitements chimiques

Le traitement chimique à l'acide est l'un des plus utilisé pour l'extraction de la cellulose. Il utilise généralement de l'acide sulfurique dilué mis en contact avec la cellulose et chauffé à une température entre 140 et 200 °C pendant un temps variable selon le réactif¹³. Ce procédé permet l'hydrolyse complète des hémicelluloses et la solubilité partielle de la lignine tout en augmentant la réactivité de la cellulose.

L'acide peut être remplacé par une base, généralement de la soude qui aura beaucoup plus d'effet sur la lignine¹⁴. Cette dernière est alors presque totalement solubilisée contrairement aux hémicelluloses qui sont moins altérées. Mais, si le prix du traitement chimique à l'acide est un peu plus élevé que l'explosion à la vapeur, le traitement à la soude est plus onéreux.

Dans l'industrie papetière, le procédé Organosolv consiste en l'utilisation d'un solvant organique, généralement un alcool court et de l'acide sulfurique ou chlorhydrique comme catalyseur voire des acides carboxyliques. Dans des conditions de température entre 100 et 200 °C, la lignine et les hémicelluloses sont solubilisées en 1h et sont récupérés par évaporation¹⁵. Néanmoins ce procédé peut se révéler assez cher si le solvant n'est pas efficacement recyclé.

Parmi les méthodes qui permettent une déstructuration efficace de la lignine, on trouve l'utilisation d'oxydants forts, notamment l'ozone, pour oxyder sélectivement la biomasse¹⁶. Ainsi, à température ambiante en moins de 3h, la lignine et les hémicelluloses sont respectivement totalement et partiellement détruites alors que la cellulose n'est pas affectée. L'avantage de ce procédé, outre le fait d'augmenter la réactivité de la cellulose comme la majorité des traitements précédents, réside dans les températures de réaction peu élevées. Mais l'ozone est un réactif cher, toxique et dans certains cas, son utilisation en grande quantité, rend le procédé moins intéressant.

3. Conversion de la cellulose

La cellulose étant un biopolymère très abondant, une fois extraite, elle devient particulièrement intéressante comme matière première pour la chimie. La transformation de la cellulose permet d'obtenir de nombreux produits d'intérêt¹⁷ :

- La cellobiose, un dimère du glucose, est le monomère constituant la cellulose. Le glucose est un hexose à la base de la préparation de nombreux produits chimiques d'intérêt. Son utilisation peut permettre par exemple d'obtenir de l'éthanol par fermentation⁷, de l'acide lactique par fermentation¹⁸ ou récemment par hydrolyse acide¹⁹, du sorbitol par hydrogénation²⁰ ou encore du 5-hydroxyméthylfurfural par déshydratation en passant par une étape d'isomérisation en fructose plus réactif²¹.
- Le 5-HMF est donc un dérivé du glucose et s'est révélé être un composé à fort potentiel pour la synthèse de produits chimiques et de carburants²¹. Son dérivé oxyde, l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA) peut être utilisé pour la synthèse de polymères biosourcés comme le polyéthylène furanoate (AEF). L'acide 2,5-

furandicarboxylique²² présente une structure proche des acides téréphtaliques utilisés pour la synthèse du polyéthylène téréphtalate (PET).

- L'acide lévulinique peut être obtenu de la cellulose et de ses dérivés²³. D'après le Département Américain à l'Énergie, cet acide est, l'un des 12 produits biosourcés a plus fort potentiel pour l'industrie chimique²⁴. L'acide lévulinique est en effet une molécule pouvant être transformée en de nombreux produits d'intérêt²⁵ (Figure 7). Parmi eux, se trouvent les esters lévuliniques, substituants potentiels à de nombreux dérivés du pétrole.

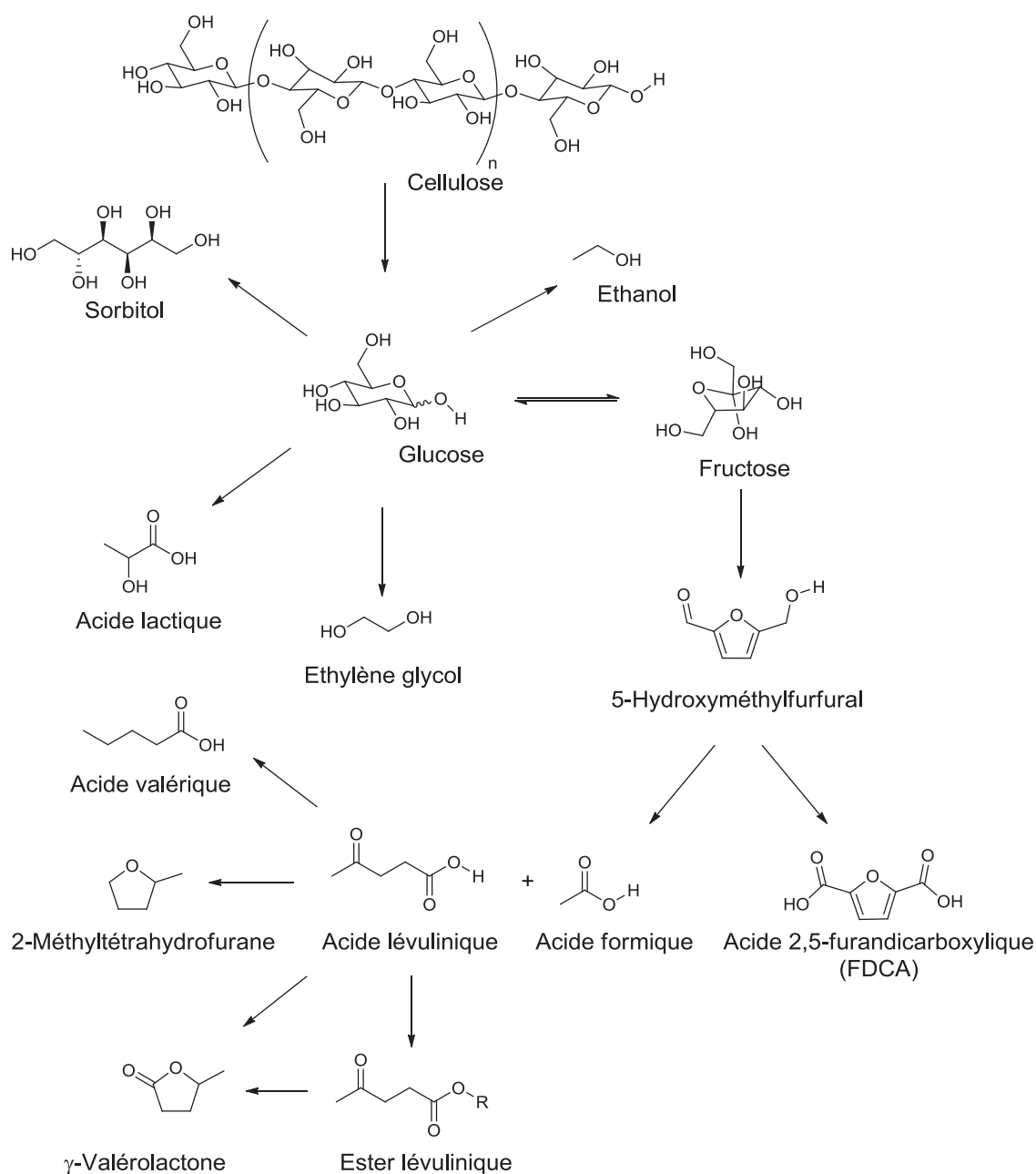


Figure 7: Conversion de la cellulose et de certains de ses dérivés.

II. Les esters lévuliniques

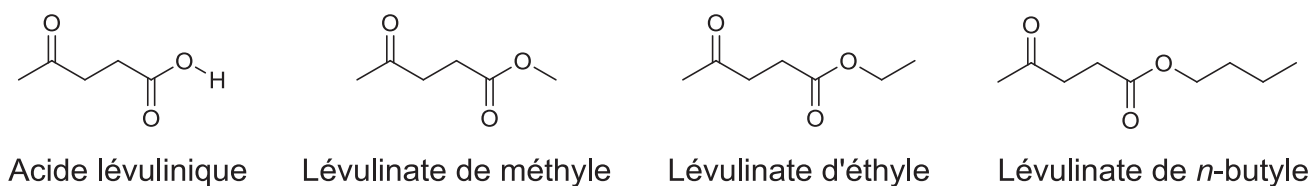


Figure 8: L'acide lévulinique et certains de ses esters.

1. Propriétés des esters lévuliniques

Les esters lévuliniques sont des liquides prometteurs qui pourraient substituer des dérivés du pétrole de par leurs propriétés. Leur faible tension de vapeur et leur faible toxicité (Tableau 1) ainsi que le fait qu'ils soient obtenus à partir de la biomasse en font d'intéressants esters potentiellement utilisables dans l'industrie pharmaceutique et agroalimentaire ainsi que de potentiels solvants verts²⁶. Mais à l'heure actuelle aucun article ne fait encore mention de procédés utilisant ces esters dans ces domaines.

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante des esters lévuliniques.

Groupe alkyle	Température d'ébullition (°C)	Tension de vapeur saturante (mmHg)		Risque environnemental : PEC/PNEC*
		25°C	250°C	
Me	198	$1,98 \cdot 10^{-1}$	2107	2,761
Et	206	$1,37 \cdot 10^{-1}$	1886	0,982
n-Bu	238	$3,68 \cdot 10^{-2}$	1016	0,151

*

- La substance présente un risque pour l'environnement si **PEC/PNEC** > 1
- **PNEC** (Predicted No effect Concentration) : La plus forte concentration de la substance où elle ne représente aucun risque pour l'environnement.
- **PEC** (Predicted Environmental Concentration) : La concentration prévisible de la substance dans l'environnement.

Ajouté à cela, ces molécules possèdent deux groupements carbonyles de réactivités différentes permettant ainsi d'être utilisées comme molécule plateforme pour la synthèse d'autres molécules d'intérêt comme par exemple, la γ -valérolactone²⁷ qui peut être utilisée comme solvant vert et à partir de laquelle, de nombreux hydrocarbures peuvent être obtenus^{27, 23}. Cette lactone est généralement obtenue par hydrogénation et cyclisation de l'acide lévulinique (Figure 9) qui est obtenu de la biomasse par hydrolyse acide²³. Cette réaction nécessite un catalyseur d'hydrogénation. Cependant, il a été observé que la présence de soufre (H_2SO_4) lors

de l'utilisation de catalyseur d'hydrogénation solide à base de ruthénium nécessaire pour la synthèse de la γ -valérolactone, engendrait une diminution de l'activité catalytique allant jusqu'à la désactivation du catalyseur²⁸. La séparation de l'acide lévulinique de l'acide sulfurique est une étape difficile, mais pour la synthèse de la γ -valérolactone à partir de l'acide lévulinique elle paraît incontournable pour préserver le catalyseur. Cependant, la séparation de l'acide sulfurique de l'ester lévulinique peut être réalisée avec un lavage à l'eau. C'est pourquoi, estérifier l'acide lévulinique après hydrolyse de la biomasse permet de l'extraire efficacement²⁷.

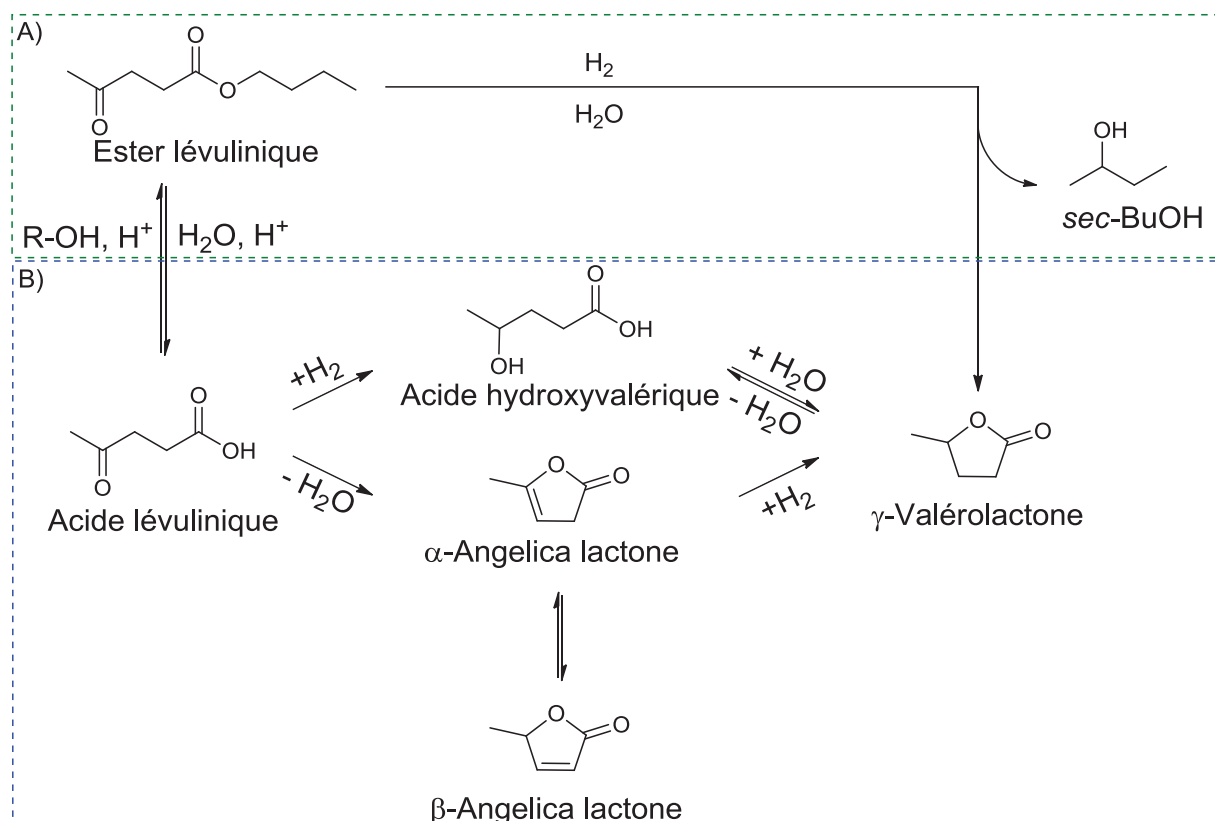


Figure 9: Synthèse de la γ -valérolactone à partir A) d'acide lévulinique (mécanisme selon Pileidis et al²³) B) d'ester lévulinique (mécanisme selon Sen et al²⁹).

Une fois l'ester formé, il est même possible d'obtenir la γ -valérolactone sans revenir à l'acide lévulinique. Les acides carboxyliques étant souvent source de désactivation de la surface d'un catalyseur, cela justifie la synthèse de la γ -valérolactone à partir de l'ester lévulinique (Figure 9).

Mais le domaine où les esters lévuliniques et notamment les lévulinates de butyle pourraient remplir parfaitement leur rôle de liquide de substitution aux dérivés de l'industrie pétrolière, c'est en tant qu'additif de carburant. Même si l'usage de ces additifs oxygénés diminue le potentiel énergétique du combustible et empêche leur utilisation à faible température à cause de problème de demixion du milieu, ces derniers ont l'avantage de diminuer la quantité de

polluants émis (SO_x , CO_x) en facilitant la combustion des hydrocarbures par l'apport supplémentaire d'oxygène. Cependant cet apport d'oxygène a aussi comme effet d'augmenter légèrement la production de NO_x ³⁰. Parmi les esters lévuliniques, ce sont les lévulinate de butyle qui sont les plus intéressants dans ce domaine. Ils possèdent la plus faible tension de vapeur par comparaison aux esters lévuliniques d'alcools plus courts obtenus à partir de la biomasse³¹ tout en étant miscibles au gazole jusqu'à des températures de 0°C. En effet, Christensen *et al* après avoir mesuré les performances de plusieurs mélanges, ont observé entre autres qu'un mélange lévulinate de butyle/gazole de proportion volumique de 20/80 était parfaitement homogène et ne présentait aucun trouble en dessous de 0°C contrairement aux autres lévulinate³⁰. Malgré le plus faible pouvoir énergétique (indice de cétane plus faible), ce mélange a ainsi comme avantage de réduire considérablement la quantité de polluant en sortie de moteur (55%), de diminuer la viscosité et d'augmenter la conductivité³⁰ (Figure 10).

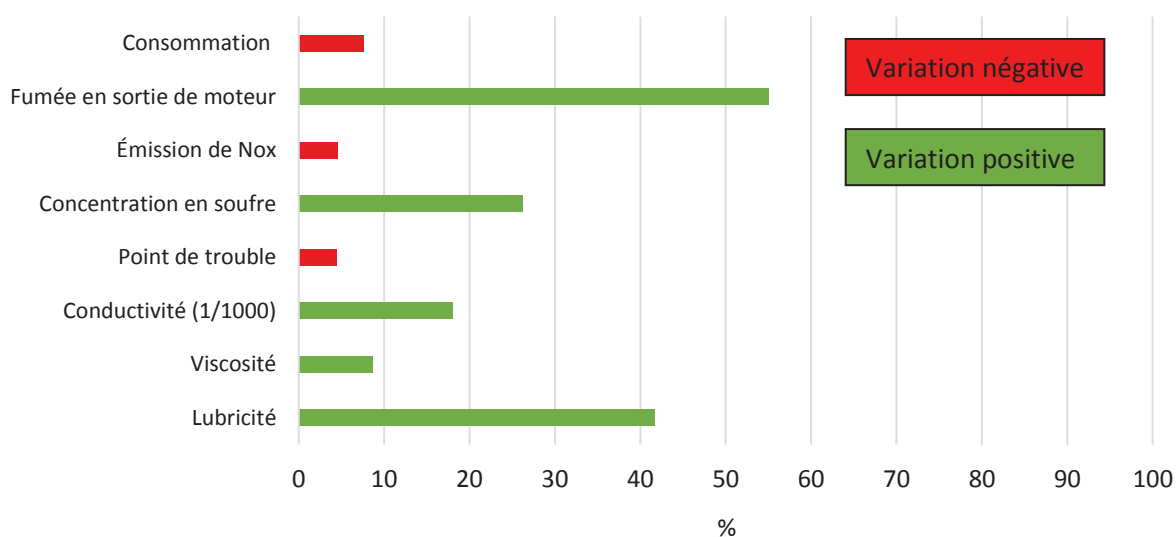


Figure 10: Comparaison des caractéristiques d'un mélange lévulinate de n-butyle/gazole de 80/20 %vol avec un gazole certifié ULSD^{30,32}.

2. Synthèse des esters lévuliniques

2.1. Estérification de l'acide lévulinique

Comme présenté précédemment, les esters lévuliniques sont des produits d'intérêt pouvant être facilement obtenus à partir de l'acide lévulinique (Figure 11). Il s'agit pour cela d'une estérification en présence d'un alcool et d'un catalyseur acide de Brønsted, typiquement des catalyseurs acides homogènes tels que l'acide sulfurique ou encore des catalyseurs hétérogènes comme des hétéropolyacides supportés ou des oxydes métalliques sulfatés, utilisés entre 70 et 130 °C^{33,34,35}. L'estérification peut aussi être réalisée à l'aide d'une base mais pour éviter la

formation de sel durant la réaction dans le cas d'une base homogène, il est préférable d'employer un acide.

2.1.1. Estérification par catalyse homogène

La simplicité de l'estérification de l'acide lévulinique par catalyse homogène acide, sa rapidité et son efficacité en font la principale méthode de production des esters lévuliniques connue

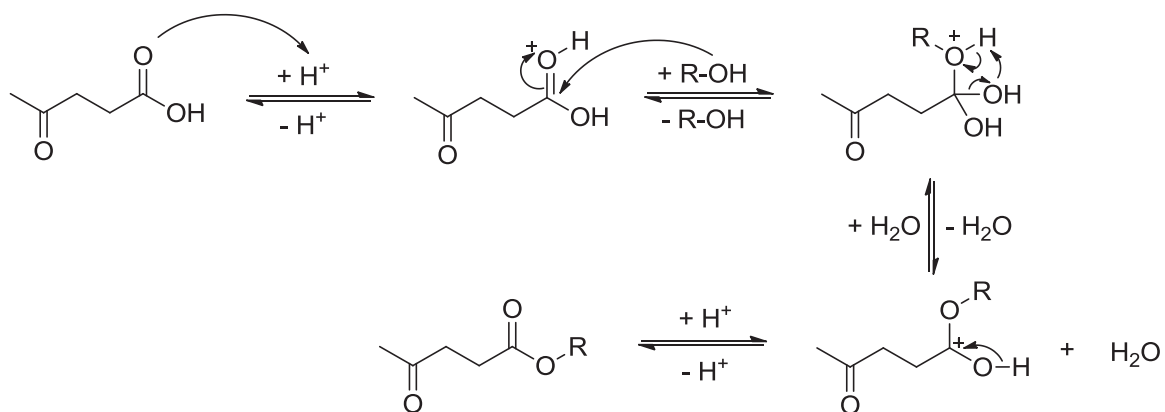


Figure 11: Estérification de l'acide lévulinique par un alcool.

depuis la fin du 19^{ème} siècle. Ainsi, en 1930, Sah *et al* publièrent la formation de plusieurs esters lévuliniques par estérification de l'acide lévulinique catalysée par l'acide chlorhydrique³⁶. En 1994 Bart *et al* publièrent une étude approfondie de la cinétique de la réaction catalysée par l'acide sulfurique entre 25 et 118°C³⁷. Mais c'est une dizaine d'années plus tard avec l'essor de la recherche sur les substituts biosourcés, qu'un accroissement significatif de la production scientifique sur le sujet fut observé (Figure 12).

Bien que l'estérification catalysée par l'acide sulfurique soit efficace, cette catalyse homogène présente généralement de nombreux désavantages comme la séparation difficile du catalyseur³⁸, l'impossibilité de les recycler efficacement et le besoin d'utiliser des réacteurs résistants à la corrosion. La recherche s'est alors tournée vers l'utilisation de la catalyse hétérogène pour tenter de pallier ces difficultés et aussi respecter le plus possible les concepts de la chimie verte.

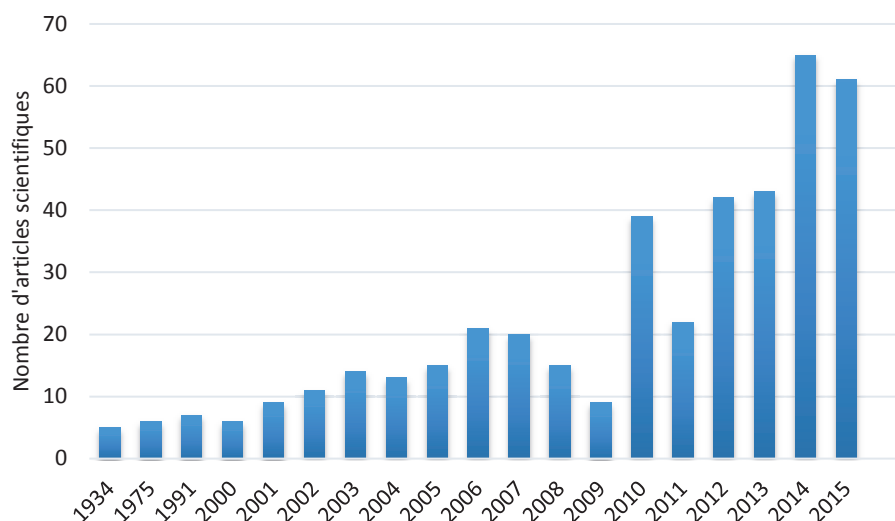


Figure 12: Nombre d'articles scientifique sur la synthèse d'ester lévulinique (Scifinder « Synthesis levulinate »).

2.1.2. Estérification par catalyse hétérogène

L'avantage des catalyseurs solides est d'être séparables du milieu réactionnel pour être éventuellement réutilisés. De plus la plupart d'entre eux ne représentent aucun danger pour les réacteurs industriels ce qui facilite leurs mises en œuvre. Ils peuvent dans certains cas avoir une forme et une structure modifiables pouvant s'adapter à une réaction spécifique. Ils peuvent même supporter de très hautes températures et être recyclés à la fin de la réaction en calcinant la matière organique piégée dans leurs structures responsable de leur possible désactivation.

Leur grande malléabilité induit une grande diversité de catalyseurs et ainsi une quantité conséquente d'articles relatant l'utilisation de nouveaux catalyseurs pour l'estérification de l'acide lévulinique. Un acide solide peut être caractérisé par trois paramètres : sa texture, la force et la densité des sites acides. Dans ce domaine, les zéolithes mésoporeuses possèdent généralement une surface spécifique très importante. En 2012 Fernandes *et al* comparèrent des zéolithes et des oxydes métalliques sulfatés (étain, titane, zirconium, niobium)³⁹. Il apparut que les zéolithes possédaient une surface spécifique quatre fois plus importante que les oxydes métalliques ainsi que deux fois plus de sites acides mais permettaient d'obtenir des rendements quatre fois moins élevés en lévulinate d'éthyle en raison de leur acidité différente d'après les auteurs. Comme expliqué précédemment, ce sont les acides de Brønsted qui présentent la meilleure efficacité pour les réactions d'estérification. La force des sites acides semble être un paramètre clef pour l'estérification de l'acide lévulinique. En 2013, Kuwahara *et al* démontrèrent aussi que faire prévaloir la densité des sites acides et leur accessibilité sur des zirconsulfates sulfatés augmentait leur activité catalytique³⁵. C'est pourquoi en 2014, Yadav *et al* utilisèrent une zircone sulfatée par l'acide chlorosulfonique et obtinrent un catalyseur plus

stable, plus acide et donc plus actif qu'une zircone modifiée par de l'acide sulfurique. Cette zircone sulfatée obtenue avec l'acide chlorosulfonique permet ainsi d'obtenir de nombreux esters lévuliniques à partir des alcools correspondants avec des rendements très élevés supérieurs à 90% tout en recyclant le catalyseur jusqu'à 7 cycles dans l'éthanol sans perte significative de rendement⁴⁰.

Tableau 2: Conversion de l'acide lévulinique en ester lévulinique.

Conditions	Conversion (%)	Groupe alkyle, rendement (%)	Référence
5 équiv éthanol, 70°C, 10h, 2,5wt% SnO ₂ -SO ₃ H	45	Et, 45 (Catalyseur déstructuré après 1 cycle)	Fernandes <i>et al</i> , 2012 ³⁹
10 équiv éthanol, 70°C, 24h, 5wt% ZrO ₂ -SBA-15-SO ₃ H	80	Et, 80 (Le rendement diminue jusqu'à 60% après 5 cycles à cause de la lixiviation du catalyseur)	Kuwahara <i>et al</i> , 2013 ³⁵
20 équiv éthanol, 160°C, 3h, 10wt% UDCaT-5 (zircone mésoporeuse sulfate)	100	Me, 100	Yadav <i>et al</i> , 2014 ⁴⁰
		Et, 100	
		Pr, 95	
		<i>n</i> -Bu, 98	
6 équiv éthanol, 78°C, 5h, 20wt% zéolithe H-BEA modifiée	40 (identique après 5 cycles)	Et, 39	Patil <i>et al</i> , 2014 ⁴¹
8 équiv alcool, 5h, 120°C, 20wt% zéolithe modifiée Micro/Meso-HZ-5	91	Me, 91	Nandiwale <i>et al</i> , 2015 ⁴²
	95	Et, 95	
	96	<i>n</i> -Bu, 96	
	98	Oc, 98	
10 équiv éthanol, 70°C, 10h, 10wt% SO ₄ ²⁻ /Si-ZrO ₂	78	Et, 78	Kuwahara <i>et al</i> , 2014 ⁴³
6 équiv <i>n</i> -BuOH, 1,8mol% Zr MOF, 120°C, 2h	100	<i>n</i> -Bu, 95	Cirujano <i>et al</i> , 2015 ⁴⁴
Réacteur continu, acide lévulinique/méthanol 1:7, 1cm ³ .h ⁻¹ , 250°C, 1h, 0,5g ZrO ₂ /SBA-15	100	Me, 96 (85 après 10h)	Siva Sankar <i>et al</i> , 2016 ⁴⁵
6 équiv <i>n</i> -Butanol, 120°C, 4h, 10wt% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (20wt%)/K10	97	Bu, 97 (inchangé après 3 cycles)	Dharner <i>et al</i> , 2011 ³⁴
7 équiv alcool, reflux, 3h, 2wt % H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -ZrO ₂ -PMOS	99	Me, 99 (inchangé après 3 cycles)	Su <i>et al</i> , 2013 ⁴⁶
		Et, 91	
		<i>n</i> -Bu, 83	

D'autre part, dans leur travail sur l'importance des mésopores de zéolithes H-BEA, Patil *et al* obtinrent de meilleurs résultats pour la synthèse du lévulinate d'éthyle avec le catalyseur comportant la contribution la plus élevée de mésopores parmi ceux étudiés⁴¹. Par la suite, de nombreuses études démontrèrent que la taille des pores du catalyseur jouait un rôle prépondérant dans l'obtention de l'ester et que sa structure était primordiale pour stabiliser les

intermédiaires de réaction et permettre leur bonne diffusion jusqu'aux sites acides^{47,48}. Cela a été démontré très récemment par Nandiwale *et al* en réalisant un traitement basique sur une zéolithe HZ5^{42,49} pour la rendre mésoporeuse, ce qui permit d'obtenir des rendements supérieurs à 90% en esters dans plusieurs alcools et notamment dans le *n*-butanol^{42,42, 49}. Une récente étude de Kuwahara *et al* portant sur l'incorporation de silicium dans des zircons sulfatés permit d'obtenir des catalyseurs de structure et d'acidité variées⁴³. Leur utilisation dans l'estérification de l'acide mis en évidence l'importance de la structure du catalyseur et la nature de ses sites acides pour obtenir efficacement l'ester. Les conclusions de ce travail résument bien les conclusions des travaux précédents. C'est pourquoi les récentes publications sur la recherche de catalyseurs adaptés à la réaction d'estérification proposent majoritairement de nouveaux catalyseurs possédant un volume de pores mésoporeux important et de nombreux sites acides de Brønsted⁵⁰.

D'autres domaines de la catalyse ont aussi été explorés pour tenter de répondre aux besoins de la réaction. Il a été reporté l'utilisation de biocatalyseur, comme la Novozym-435 qui est une résine polyacrylique supportant une enzyme de type lipase, utilisée pour l'estérification de l'acide lévulinique avec le *n*-butanol dans le tétrabutyl-méthyléther⁴⁰ ou dans le dioxyde de carbone supercritique⁵¹ avec une conversion pratiquement totale de l'acide lévulinique en lévulinate de *n*-butyle à température ambiante.

De même, les MOFs (metal-organic-frameworks) n'ont encore été que très peu étudiés pour ce type de réaction, mais leur grande diversité de structure et de réactivité leur permettant de catalyser de nombreuses réactions les rendent intéressants pour l'estérification de l'acide lévulinique. Très récemment, Cirujano *et al* utilisèrent avec succès des MOFs de structure cubique à face centrée à base de zirconium lié par des ligands téréphtalates pour obtenir un haut rendement de 95% en lévulinate de *n*-butyle⁴⁴.

Par ailleurs, une étude de Sankar *et al* présenta la première adaptation de l'estérification de l'acide lévulinique au système continu en phase vapeur. L'acide lévulinique ayant un point d'ébullition élevé de 230°C, cela nécessite de travailler à de très fortes températures. Néanmoins, des rendements de 96% en lévulinate de méthyle ont été reportés avec l'utilisation d'un catalyseur de zircone supportée sur silice SBA-15⁴⁵.

En 2010 Dharne *et al* réalisèrent l'imprégnation d'une argile montmorillonite de type K10 par de l'acide dodecatungstophosphorique, un hétéropolyacide de type Keggin. Lors de l'estérification de l'acide lévulinique par le *n*-butanol, ce catalyseur par sa forte densité en sites

acides et sa structure mésoporeuse permit d'obtenir un excellent rendement en lévulinate de butyle de 97%³⁴. Par la suite Pasquale *et al* réussirent à inclure un hétéropolyacide de type Wells-Dawson dans le réseau cristallin de la silice. Ce catalyseur a su démontrer une forte résistance à la lixiviation en conservant un rendement constant de lévulinate d'éthyle après quatre utilisations successives malgré la forte solubilité caractéristiques des hétéropolyacides dans les solvants polaires⁵². Une étude similaire a été réalisée avec un acide de Keggin à base de silice⁵³. Le problème de ces catalyseurs vient de l'inactivité du support qui représente la majorité du solide. Ces catalyseurs solides sont donc loin de rivaliser avec les catalyseurs liquides en termes de quantité de sites acides

Cependant, en 2013 Su *et al*, en fonctionnalisant de la zircone avec des ponts benzéniques organosilicatés et un hétéropolyacide, observèrent grâce à l'acidité de Brønsted du support zircone une interaction entre ce dernier et la structure de Keggin de l'hétéropolyacide. Cette interaction a eu pour effet d'obtenir une acidité supérieure à l'hétéropolyacide seul, tout en bénéficiant du volume mésoporeux de la zircone permettant une dispersion homogène. Ils obtinrent aussi une meilleure désorption de l'eau due aux ponts benzéniques apolaires⁴⁶, empêchant ainsi un empoisonnement des sites acides par l'eau. Par la suite les mêmes auteurs réussirent à obtenir des particules nanométriques du même type de catalyseur. Cela leur a permis d'observer par rapport à leur étude précédente, une plus grande surface BET et un plus grand volume de pores toujours majoritairement mésoporeux rendant les sites acides présent en plus grande quantité, davantage disponibles⁵⁴. Dans le même contexte, très récemment, Song *et al* reportèrent l'utilisation de nanotubes bi-fonctionnalisés à base d'organosilicate et de zircone incorporant des structures de type Keggin à base de tungstène. Ce nouveau type de catalyseur a l'avantage de présenter une acidité mixte Brønsted/Lewis. La présence de sites acides de Lewis a pour intérêt non seulement de participer à la réaction d'estérification mais aussi de former de fortes liaisons covalentes avec les atomes d'oxygène de l'hétéropolyacide. Il est à noter également que la nanostructure mésoporeuse du catalyseur facilite le transfert de masse et donc favorise l'accessibilité aux sites acides pour obtenir un rendement maximal en lévulinate de méthyle pendant 3 cycles⁵⁵.

Les nombreuses études réalisées dans le domaine de la catalyse hétérogène permirent ainsi d'augmenter grandement le rendement en lévulinate tout en palliant certains problèmes comme la corrosivité des catalyseurs acides homogènes. Cependant l'estérification de l'acide lévulinique n'augmente que légèrement sa valeur ajoutée. L'acide lévulinique étant produit à partir de sucre, majoritairement à l'aide de catalyseur acide homogène, son prix élevé provient

notamment de la difficulté de son extraction et de sa purification. Pour ne pas avoir à subir le coût de cette opération, pour obtenir ces esters il est préférable de les préparer à partir des précurseurs de l'acide lévulinique.

Comme vu précédemment, l'acide lévulinique a pour précurseur le 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) et certains hexoses, majoritairement le glucose. Sa synthèse est aussi possible à partir de pentoses comme le xylose présent en grande quantité dans l'hémicellulose en passant par l'intermédiaire furfural. Les saccharides sont obtenus aisément grâce à une hydrolyse acide de la biomasse et la synthèse de 5-HMF et de furfural découle ensuite de leur déshydratation.

2.2. Conversion du furfural

Le dérivé alcoolique du furfural, l'alcool furfurylique, est obtenu par réduction de ce dernier. Suivi par une hydrolyse acide il permet d'obtenir l'acide lévulinique et par une alcoolyse l'ester désiré est obtenu.

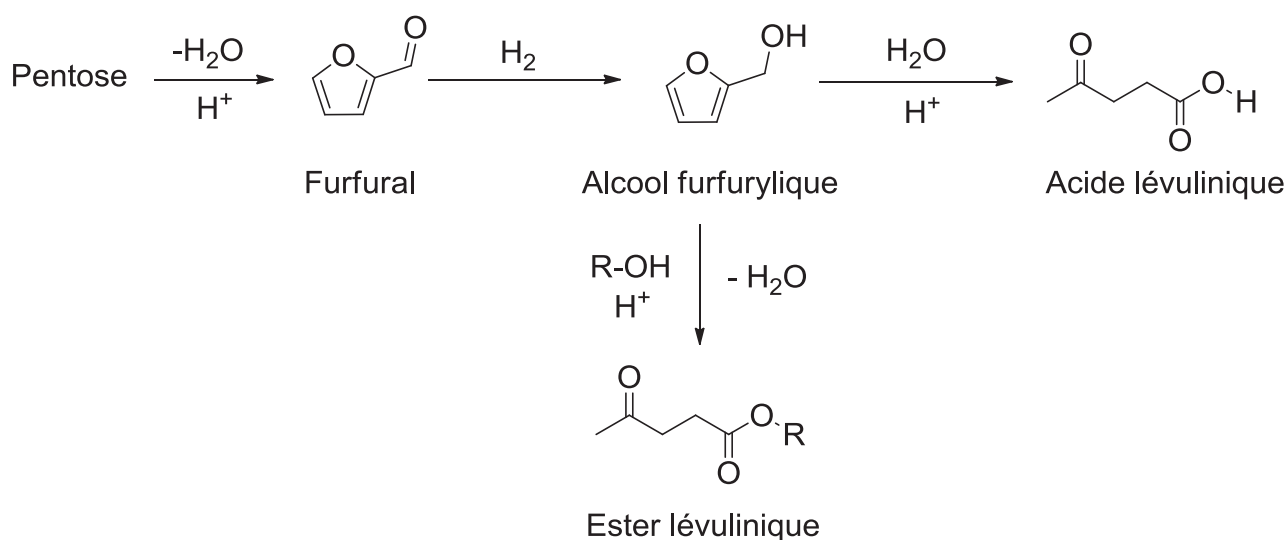


Figure 13: Conversion du furfural en ester lévulinique.

Le premier rapport de cette synthèse provient d'un brevet de 1955 où les auteurs ont obtenu le lévulinate de méthyle à partir de l'alcool furfurylique dans des conditions similaires à celles employant l'acide lévulinique⁵⁶. A part quelques autres brevets, les publications rapportant cette synthèse sont très récentes et traitent très majoritairement de catalyse hétérogène. Le 5-HMF est connu pour être instable en raison de la forte réactivité de ses groupes hydroxyle et aldéhyde rendant ainsi sa conversion plus difficilement sélective qu'avec le furfural. La catalyse acide homogène apporte généralement une très forte acidité dans le milieu tout en étant souvent peu sélective, ce qui n'est pas adapté à la conversion du 5-HMF qui dans ces conditions a tendance à facilement polymériser et se transformer en humines⁵⁷. C'est pourquoi, en cherchant à obtenir

les esters lévuliniques à partir de ces dérivés de la cellulose la catalyse hétérogène est privilégiée.

Tableau 3: Conversion de l'alcool furfurylique en ester lévulinique.

Conditions	Groupe alkyle, rendement (%)	Référence
50 équiv <i>n</i> -butanol, 110°C, 12h, 180wt% [MIMBS] ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Me, 5	Zhang <i>et al</i> , 2011 ⁵⁸
	<i>n</i> -Bu, 88	
	<i>iso</i> -Bu, 36	
	<i>tert</i> -Bu, 4	
60 équiv éthanol 140°C, 24h, 30wt% zéolithe Al-TUD-1	Et, 80 (inchangé après 3 cycles)	Neves <i>et al</i> , 2013 ⁵⁹
6 équiv éthanol, 140°C, 4h, 30wt% Zéolithe micro/meso-HZ-5	Et, 73	Nandiwale <i>et al</i> , 2015 ⁴²
60 équiv éthanol, 120°C, 2h, 1,5wt% PW ₁₂ /ZrO ₂ -Si(Et)Si-NTs (nanotube)	Et, 65	Song <i>et al</i> , 2016 ⁵⁵
345 équiv méthanol, MW 600W, 150°C, 5min, 20 mol% Al ₂ (SO ₄) ₃	Me, 81 (75 après 6 cycles)	Huang <i>et al</i> , 2016 ⁶⁰
	Et, 96 (95 après 6 cycles)	
170 équiv éthanol, 123°C, 162min, 21 mol% AlCl ₃ ,	Me, 96	Peng <i>et al</i> , 2015 ⁶¹
	<i>n</i> -Bu, 94	
	<i>iso</i> -Bu, 70	
	<i>tert</i> -Bu, 55	
43 équiv <i>n</i> -butanol, 118°C, 90min, 5wt% In(OTf) ₃	<i>n</i> -Bu, 92%	Kean <i>et al</i> , 2014 ⁶²
44 équiv éthanol, 110°C, 2h, 12wt% [(HSO ₃ -p)im][HSO ₄]	C ₂ -C ₅ , 80 à 95 %	Wang <i>et al</i> , 2014 ⁶³

En 2011, Zhang *et al* rapportèrent un très haut rendement en lévulinate de *n*-butyle de 93% avec, comme catalyseur, un anion phosphotungstique complexé à un cation organique sulfaté à partir d'alcool furfurylique tout en proposant un mécanisme très détaillé de la réaction⁵⁸. En 2012, Che *et al* éthérifièrent le 5-HMF avec un acide silicotungstique déposé sur des nanosphères d'aluminosilicate⁶⁴. Malgré la difficulté de convertir sélectivement ce dérivé de la cellulose, une forte sélectivité en 5-(ethoxyméthyl)furfural (5-EMF) a été obtenue. Le lévulinate d'éthyle est quant à lui obtenu en très faibles quantités. Les mêmes observations ont pu être faites pour un composite carbone-silice avec des groupements sulfoniques⁶⁵. Le 5-HMF semble donc moins propice à la formation de lévulinate que le furfural. Pour mettre en évidence cette différence de réactivité, une étude rapporta la différence de réactivité de l'alcool furfurylique et du 5-HMF pour la synthèse du lévulinate d'éthyle⁶⁶. Avec un aluminosilicate

comme catalyseur, les auteurs remarquèrent qu'à partir du furfural, l'intermédiaire éthoxyméthylfuran (EMF) était rapidement formé et consommé contrairement au 5-(EMF) obtenu à partir du 5-HMF plus demandeur en terme d'acidité.

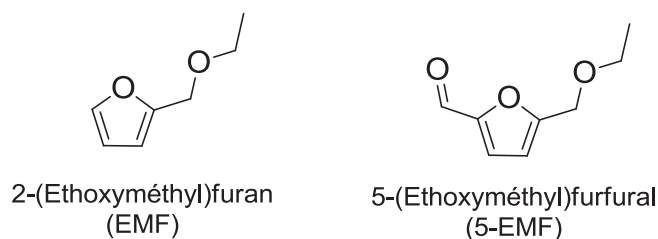


Figure 14: Intermédiaire de formation des esters lévuliniques.

Dans de récentes publications, il a été étudié le lien entre la structure des catalyseurs employés et leur efficacité dans la synthèse des esters lévuliniques à partir de ces éthers. Il en est ressorti comme pour la synthèse à partir de l'acide lévulinique, une synergie importante entre la force des sites acides, leurs densités et la porosité des catalyseurs améliorant leur accessibilité. Ce dernier étant le paramètre le plus important. C'est pourquoi de très bons résultats ont été obtenus avec des catalyseurs possédant une structure mésoporeuse bien définie et de forts sites acides. Ainsi des aluminosilicates sulfatés ont permis d'aboutir à de hauts rendements en lévulinate^{65, 67}.

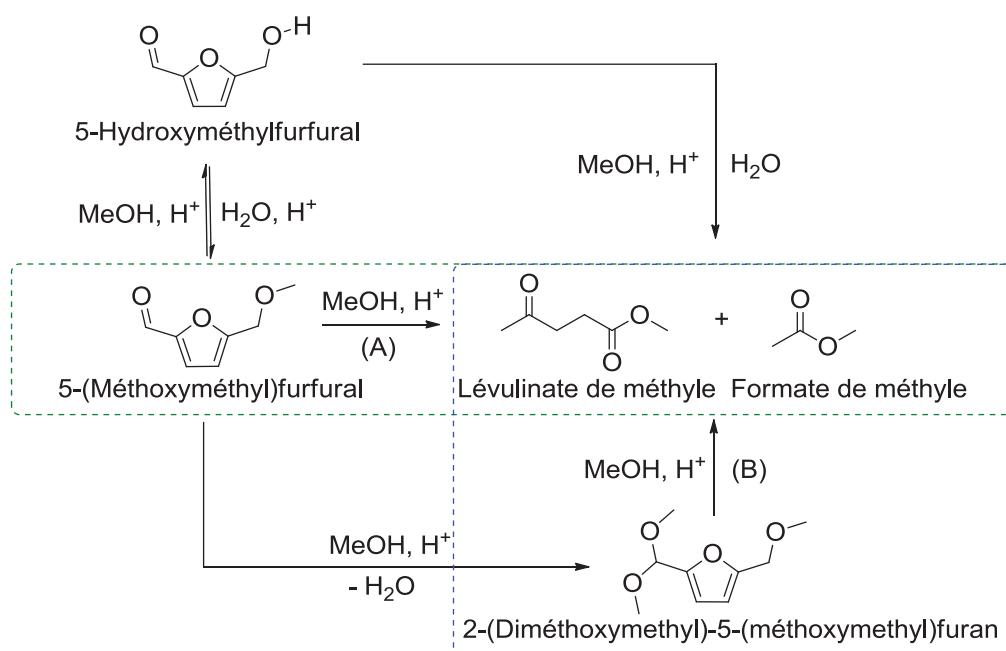


Figure 15: Conversion du 5-HMF en ester méthylique A) mécanisme selon Che et al⁶⁴, B) mécanisme selon Hu et al⁶⁸.

En 2016, Nandiwale *et al* modifièrent une zéolithe H-ZSM-5 par un traitement basique dans le but justement d'améliorer les propriétés physico-chimiques du catalyseur comme sa surface spécifique, son acidité et former des mésopores qui ont été identifiés comme étant

indispensables à la réaction⁴². Ils observèrent ainsi une augmentation du rendement par rapport au catalyseur non modifié jusqu'à atteindre dans l'éthanol un rendement de 73% en lévulinate d'éthyle. Dans la même année, Song *et al* reportèrent pour le même produit formé, un rendement de 65% à partir d'alcool furfurylique avec l'utilisation de nanostructure mésoporeuse bi-fonctionnalisée à base d'organosilicate et de zircone incorporant des structures de type Keggin à base de tungstène déjà mentionnée dans la partie consacrée à l'estérification de l'acide lévulinique par catalyse hétérogène⁵⁵.

En 2015, Huang *et al* étudièrent la conversion de l'alcool furfurylique sous micro-ondes. En utilisant du sulfate d'aluminium comme catalyseur, les auteurs arrivèrent à obtenir dans le méthanol, 81% de lévulinate de méthyle en seulement 5min⁶⁰. Récemment, des sels métalliques à base de fer^{60, 69} d'étain^{60, 70} ou d'autres métaux, ont été utilisés efficacement dans la conversion de dérivés de la biomasse en montrant une forte acidité de Lewis et de Brønsted ainsi qu'une grande stabilité. Huang *et al* parvinrent à réutiliser jusqu'à six fois le sulfate d'aluminium sans descendre en-dessous de 75% de rendement⁶⁰. Dans la même année, Peng *et al* comparèrent plusieurs sels d'aluminium complexés à des anions triflates, nitrates, sulfates et notamment des chlorures lors de la conversion de l'alcool furfurylique en lévulinate d'éthyle. Le chlorure d'aluminium, à la fois simple et peu coûteux par rapport à d'autres catalyseurs présenta une grande efficacité avec un rendement de 96% en lévulinate d'éthyle⁶¹. D'efficacité supérieure à celle du sulfate d'aluminium, ce sel métallique semble présenter une acidité de Lewis et de Brønsted optimale pour ce type de réaction. Comme dans l'étude de Huang *et al*⁶⁰, le catalyseur démontra une recyclabilité intéressante en étant réutilisé jusqu'à 6 fois pour un rendement de 95% en lévulinate d'éthyle⁶¹. D'autres alcools furent étudiés pour la synthèse des esters correspondants. Des rendements très élevés ont été obtenus avec entre autre, 94% de rendement pour le lévulinate de *n*-butyle⁶¹.

La catalyse hétérogène majoritairement utilisée pour cette application n'est cependant pas le seul moyen d'obtenir des rendements intéressants en esters. Certaines études se sont consacrées à tenter d'augmenter la sélectivité et la stabilité des catalyseurs homogènes pour catalyser efficacement la formation d'esters lévuliniques à partir de furfural et de 5-HMF. Dans l'étude de Kean et Graham, des sels métalliques solubles notamment à base d'indium complexé avec des ions triflates se révélèrent être des catalyseurs très efficaces avec seulement 1mol% (5wt%)⁶². Après un temps de réaction de 90min, plus de 90% d'esters furent obtenus à partir d'alcool furfurylique. De plus, ce catalyseur permis d'obtenir le lévulinate de butyle jusqu'à 80% de rendement à partir du 5-HMF mais en augmentant la quantité de catalyseur.

Les liquides ioniques sont eux aussi de bons candidats en tant que catalyseurs homogènes tout en présentant un intérêt pour le développement durable. Ce sont des sels ayant un point de fusion inférieur à 100°C, et ils sont composés d'un cation organique comportant un ou plusieurs hétéroatomes (N, P ou S) et d'un anion inorganique ou organique⁷¹. Ils sont connus pour solubiliser un grand nombre de composés organiques et inorganiques. De plus en tant que sels, ils ont l'avantage d'être stables à haute température, d'avoir une très faible tension de vapeur saturante et d'être potentiellement recyclable. En tant que catalyseurs homogènes, les liquides ioniques fonctionnalisés sont de très bons catalyseurs pour la conversion de dérivés furfuryliques en esters lévuliniques comme le prouvent les travaux de Wang *et al* qui utilisèrent un liquide ionique doublement fonctionnalisé avec deux groupements sulfoniques qui permit d'obtenir 95% en lévulinate d'éthyle. L'avantage de ce catalyseur étant de pouvoir être recyclé facilement et d'être réutilisable plus de 8 fois⁶³.

Comme présenté précédemment (Figure 7), le furfural et le 5-HMF ne sont pas les seuls dérivés de la cellulose pouvant former l'acide lévulinique, la conversion des sucres dont ils sont issus et notamment le glucose, ont fait l'objet de nombreuses études à ce sujet⁷².

2.3. Conversion de saccharides

Comme pour l'alcool furfurylique ou le 5-HMF, le glucose ou autres saccharides sont des précurseurs de l'acide lévulinique et donc devraient permettre d'obtenir les esters lévuliniques en réagissant avec un alcool. D'autre part, d'une façon similaire au 5-HMF, le glucose est réputé pour former favorablement des humines en présence d'eau, bien qu'une étude récente de Zandvoort *et al* démontrèrent que les humines formées sont essentiellement dues au 5-HMF⁷³. Cependant, des études ont permis d'observer que faire réagir le glucose ou ses dérivés dans un alcool plutôt que dans l'eau, diminuait cette formation d'humines en acétalisant le groupement hydroxyle du carbone anomérique^{68, 74} (Figure 16). En inhibant la dégradation incontrôlée du glucose, la réactivité de ce dernier dans un alcool est rapidement apparue comme une façon intéressante de le valoriser. Il a été prouvé que la formation de l'acétal de glucose était l'espèce formée qui empêchait la dégradation incontrôlée du glucose. En effet en synthétisant l'ester à partir de cet acétal, la formation d'humines diminue considérablement⁷⁴. Dans cette même étude Hu *et al* réussirent à obtenir des rendements élevés de l'ordre de 90% de lévulinate de méthyle en employant de l'Amberlyst-70 comme catalyseur.

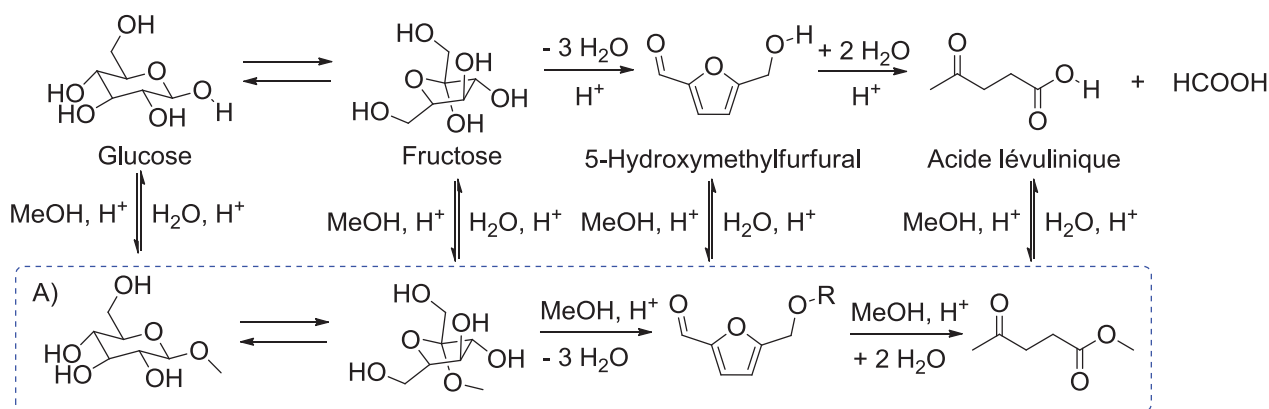


Figure 16: Synthèse de lévulinate à partir de saccharide. A) Chemin réactionnel alternatif (mécanisme selon Saravanamurugan ⁷⁵).

Par la suite, les auteurs s'intéressèrent à la synthèse d'esters en milieu alcool à partir de pentoses issus de l'hémicellulose dans le but de diversifier leur utilisation en utilisant de l'Amberlyst-70 et du palladium supporté sur alumine⁷⁶. L'Amberlyst permet l'hydrolyse du xylose en furfural, qui est ensuite réduit en alcool furfurylique par action du palladium avec de l'hydrogène pour finalement de nouveau faire intervenir l'Amberlyst lors de l'hydrolyse de l'alcool en lévulinate. Cette association de catalyseur permet ainsi d'éviter de nombreuses réactions secondaires comme l'hydrolyse du xylose en humines ou encore son hydrogénation en xylitol. Des rendements dépassant 28% en lévulinate de méthyle furent ainsi obtenus à 165°C⁷⁶. Les auteurs parvinrent aussi à la même observation que leur précédente étude concernant la protection par l'alcool des groupements hydroxyle initiateurs de la polymérisation.

Ils mirent aussi en évidence l'importance de la réaction secondaire de condensation de l'alcool en éther et en eau, produit néfaste pour la formation de l'ester. La présence d'eau inhibe la déshydratation des sucres en furfural et 5-HMF ainsi que la protection des groupements hydroxyle par l'alcool. En conséquence, la dégradation incontrôlée des réactifs et l'hydrolyse partielle de l'ester formé est favorisée.

Il est donc préférable de trouver des catalyseurs qui permettent de travailler à plus basse température pour éviter la condensation de l'alcool.

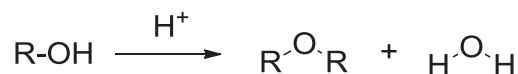


Figure 17: Déshydratation d'un alcool en éther.

En 2013 Liu *et al* reportèrent l'utilisation d'un catalyseur à base de sulfate imprégné sur de l'oxyde d'étain pour la synthèse de lévulinate de *n*-butyle à partir de glucose. Ce catalyseur permit aux auteurs d'obtenir 33% de rendement en lévulinate à 200°C. Après 5 utilisations le catalyseur est toujours actif mais avec une baisse notable de son efficacité⁷⁷.

Tableau 4: Conversion de saccharides en ester lévulinique.

Conditions	Substrat, conversion (%)	Groupe alkyle, rendement (%)	Référence
100 équiv méthanol, 170°C, 3h, 5wt% Amberlyst-70	Glucose, 95	Me, 90	Hu <i>et al</i> , 2011 ⁷⁴
équiv <i>n</i> -butanol, 200°C, 2h, 2,5wt% SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	Glucose	<i>n</i> -Bu, 33 (13% après 5 cycles)	Liu <i>et al</i> , 2013 ⁷⁷
10 équiv méthanol, 100°C, 4h, 0,005M H ₂ SO ₄	Glucose, 100	Me, 50	Peng <i>et al</i> , 2012 ⁷⁸
245 équiv éthanol 120°C, 12h, 5mol% [3.2H] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] ₂ ,	Fructose	Et, 82	Chen <i>et al</i> , 2014 ⁷⁹
	Sucrose	Et, 45	
	Inuline	Et, 67	
32 équiv (wt) méthanol, 0,1 MPa N ₂ , 160°C, 5h, 27wt% Zéolithe H-USY	Glucose, 100	Me, 32	Zhou <i>et al</i> , 2015 ⁸⁰
	Fructose, 100	Me, 40	
Ethanol/toluene 90/10 vol%, 150°C, 2h, 75wt%, K-HPW	Fructose, 100	Et, 69 (toujours au-dessus de 50% après 5 cycles)	Zhao <i>et al</i> , 2015 ⁸¹
	Glucose, 99	Et, 15	
	Sucrose, 98	Et, 35	
	Inuline > 95	Et, 52	
230 équiv éthanol, 120°C, 24h, 40wt% acide p- styrenesulfonique greffé sur des nanotubes	Fructose, 99	Et, 84 (69% après 5 cycles)	Liu <i>et al</i> , 2013 ⁸²
25 équiv méthanol, 200°C, 1h, 56wt% TiO ₂ - ZrO ₂	Fructose	Me, 71	Njagi <i>et al</i> , 2015 ⁸³
	Glucose	Me, 23	
	Sucrose	Me, 54	

Comparé aux catalyseurs solides, l'acide sulfurique semble dans certaines conditions, moins intéressants pour la conversion des saccharides. Bien qu'une faible concentration en acide permette de diminuer la déshydratation de l'alcool, des rendements en lévulinate de méthyle inférieurs à ceux de l'Amberlyst-70 de l'ordre de 50% ont été obtenus à partir du glucose⁷⁸. Des essais ont aussi été réalisés en utilisant une zéolithe USY comme co-catalyseur à l'acide sulfurique pour donner de bons rendements de 51 % en lévulinate d'éthyle à partir de glucose⁸⁴.

Les publications sur l'usage des liquides ioniques utilisés comme catalyseur homogène pour la conversion de sucre en acide lévulinique sont aussi plutôt rares. Pourtant, des liquides ioniques sulfonates ont permis d'obtenir de bons rendements en lévulinate d'éthyle de l'ordre de 77% à partir de fructose⁸⁵. De plus, pour la même réaction, des rendements de 82 % purent être obtenus avec des liquides ioniques composés d'anions polyoxométalates ainsi que des rendements de 67% à partir d'inuline⁷⁹.

En raison de leur stabilité, les zéolithes USY sont le type de zéolithe le plus utilisé dans les réactions de catalyse hétérogène⁷⁵. C'est le cas en 2013 par Saravanamurugan *et al* qui

parvinrent à convertir du fructose et du glucose en lévulinate de méthyle et d'éthyle avec des rendements entre 40 et 50 % à 160°C mais avec un temps de réaction relativement long de 20h⁷⁵. C'est un peu plus tard que Zhou *et al* reprirent l'utilisation de ces zéolithes pour la conversion de carbohydrates et notamment de glucose et de fructose en lévulinate de méthyle mais en les traitants préalablement avec de l'acide sulfurique pour extraire l'aluminium et augmenter leur acidité. Ils obtinrent ainsi des rendements légèrement plus faibles que Saravanamurugan *et al*⁷⁵ mais en ayant adapté la réaction en seulement 5h⁸⁰.

La forte acidité des acides polyoxométalliques est particulièrement intéressante pour la conversion des sucres. Très récemment, Shiqiang *et al* reportèrent l'utilisation d'acide phosphotungstique combiné à des cations potassium pour la conversion de plusieurs carbohydrates dans l'éthanol, notamment la cellulose avec un rendement de 15% et le fructose avec un rendement de 65%⁸¹. Modifier ces acides dit de type Keggin a pour effet de pouvoir récupérer le catalyseur par filtration à la fin de la réaction tout en lui apportant une stabilité lui permettant d'être réutilisé jusqu'à 5 fois pour un rendement de 50% en ester.

En 2012, Shunmugavel *et al* reportèrent l'utilisation de silices mésoporeuses sulfonée qui ont permis de convertir 58% de fructose en lévulinate d'éthyle au bout de 24h à 140°C⁸⁶, la réaction s'est révélée impossible avec le glucose. Il semblerait que le catalyseur ne permette pas l'isomérisation du glucose en fructose, étape indispensable pour la synthèse de l'ester. Faute de ce dernier, les auteurs ont néanmoins pu convertir 80% du glucose en éthyl- β -glucopyranose⁸⁶. D'autres catalyseurs acides par la présence de groupements sulfoniques se sont toutefois montrés plus efficaces. En effet en 2013 une étude sur des nanotubes de carbones sur lesquels furent greffés des chaînes d'acide para-styrènesulfonique aboutit à des rendements de plus de 85% en HMF et lévulinate d'éthyle selon le solvant employé⁸².

Encore plus récemment, il a été étudié l'effet que pouvait avoir l'ajout de métaux sur la conversion des sucres. En tant que co-catalyseur de cette réaction avec de l'acide sulfurique, les sulfates métalliques influencent la formation de l'ester de bien des manières. Contrairement à la majorité des métaux, les auteurs observèrent que le potassium et le sodium engendrent la diminution de la formation d'humines dû à la formation majoritaire de méthyl- β -glucopyranose à partir du glucose ainsi que la diminution de la déshydratation du solvant⁸⁷. Néanmoins ces métaux ont pour effet de défavoriser l'isomérisation du glucose en fructose et de ne présenter aucuns avantages pour sa conversion. La capacité des catalyseurs métalliques à réduire la déshydratation du solvant et à se recycler facilement en firent une piste intéressante pour la

conversion des sucres. En 2015, des oxydes métalliques sulfonés à base de titane et de zirconium permirent d'obtenir des rendements de 71% en lévulinate de méthyle à partir du fructose avec une étherification du méthanol négligeable permettant son recyclage⁸³.

De nombreuses méthodes existent maintenant pour obtenir directement les esters lévuliniques à partir de sucres. Ces polyols sont issus de polysaccharides comme l'inuline qui eux sont plus difficilement convertissables en esters lévuliniques que les monosaccharides⁷⁹. Pour toutefois réduire le nombre d'étape de synthèse, il apparaît plus intéressant de convertir directement ces polysaccharides et notamment la cellulose en lévulinate.

2.4. Conversion de la cellulose

Obtenir directement les esters lévuliniques à partir de la cellulose permet de s'affranchir des étapes de production et de purification des intermédiaires. Cependant, cette macromolécule est bien connue de la littérature pour son insolubilité dans la grande majorité des solvants et donc difficilement convertissable directement en produits chimiques valorisables. Tenter d'obtenir les lévulines directement à partir de la cellulose est donc un défi de taille auquel cette étude est consacrée.

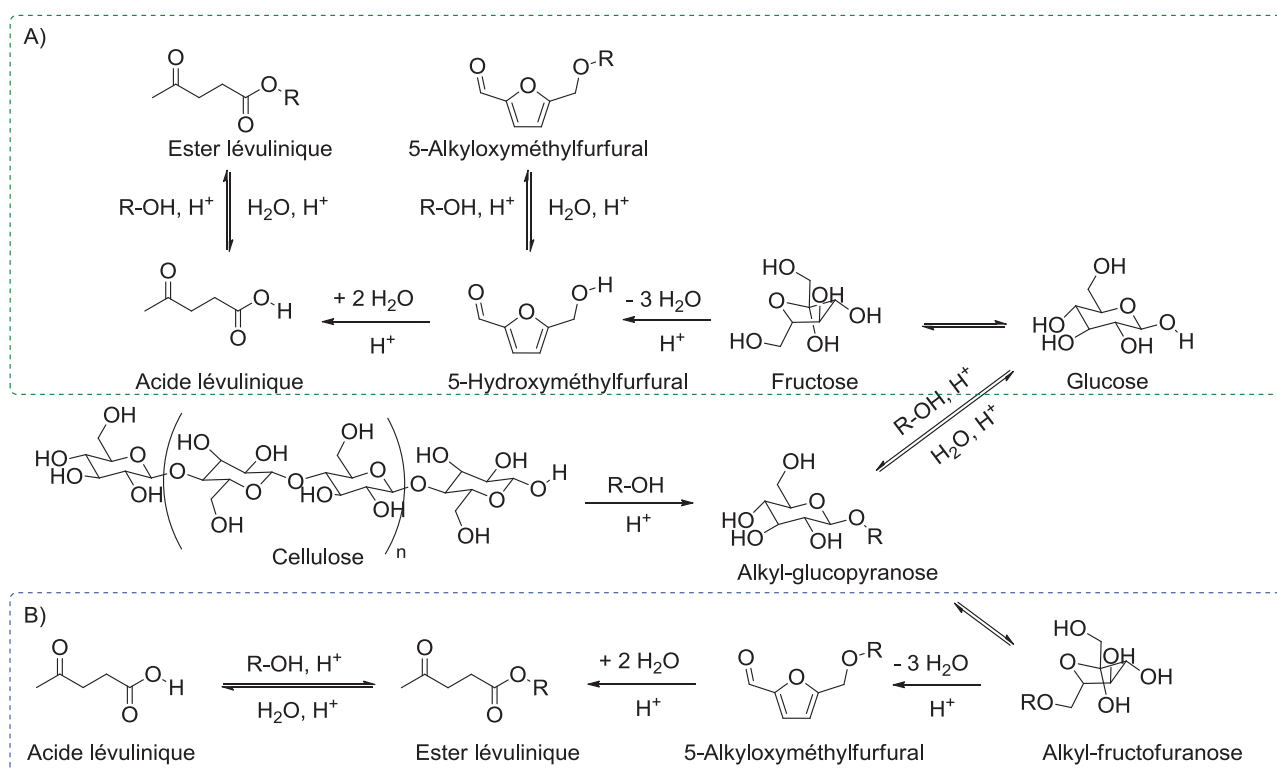
Garves fut l'un des premiers à reporter des résultats de conversion directe de la cellulose en esters lévuliniques. En 1988 il publia une étude sur l'alcoololyse de la cellulose catalysée par de l'acide sulfurique⁸⁸. Il étudia la réactivité de nombreux alcools et notamment le *n*-butanol avec lequel 40% de lévulinate de *n*-butyle furent obtenus en une seule étape en seulement 15min à 210°C. A cette température, le principal défaut de cette réaction est alors l'importante condensation de l'alcool en éther. Pour pallier cela, Garves dilua le méthanol dans un co-solvant pour diminuer la quantité d'eau formée. Il observa une augmentation du rendement en méthyle et éthyle lévulinate en mixant l'alcool correspondant avec du tétrachlorométhane comme co-solvant polaire. Son utilisation permit aussi de réduire la formation d'humines contrairement aux co-solvants apolaires tels que le cyclohexane. Malgré l'intérêt de ces travaux, aucune autre étude ne fut réalisée jusqu'à récemment. En 2008 Bianchi *et al* reportèrent dans un brevet un rendement très élevé de 97% en lévulinate de *n*-butyle à 200°C à partir de bois composé à 50wt% de cellulose avec pour catalyseur de l'acide 2-naphtalènesulfonique⁸⁹. Ce rendement signifiant la parfaite valorisation de la cellulose, en 2010 Mascal *et al* tentèrent de reproduire ces résultats. Ces derniers ne furent que de l'ordre de 20% et des rendements similaires furent obtenus avec la méthode décrite par Garves⁹⁰. La conversion directe de la cellulose en ester est donc un défi de taille pour lequel il est difficile de trouver une méthode efficace et reproductible.

Tableau 5: Conversion de la cellulose en ester lévulinique.

Conditions	Substrat, conversion (%)	Groupe alkyle, rendement (%)	Référence
Alcool > 15 équiv, 179–211°C, 15min, 20wt% H ₂ SO ₄	Cellulose (poudre)	Me, 46	Garves, 1988 ⁸⁸
		Et, 44	
		Pr, 37	
		iso-Bu, 33	
Alcool > 33 équiv; 200°C, 4h, 40wt% acide 2- naphtanelesulfonique	Bois de conifère (50wt% cellulose, particules <1 mm,)	Et, 97	Bianchi <i>et al</i> , 2008 ⁸⁹
		Pr, 89	
		n-Bu, 85	
44 équiv éthanol, 183°C, 36min, 2,5wt% H ₂ SO ₄ ,	Paille de blé (particules 0,4-0,8 mm, 39,5wt% cellulose)	Et, 51	Chang <i>et al</i> , 2012 ⁹¹
400 équiv méthanol, 180°C, 4h, Fe ₂ O ₃ ou CuO ou TiO ₂ ou Amberlyst-35	cellulose (particules microcristallines, 50µm)	Me, 5–10	Wu <i>et al</i> , 2015 ⁹²
Ethanol, 190°C, 10min, 10wt% H ₂ SO ₄	Pâte à papier (78wt% cellulose)	Et, 31	Le Van Mao <i>et al</i> , 2011 ⁹³
200 équiv méthanol, 50bars N ₂ , 180°C, 5h, 4mol % acide 2-naphtanelesulfonique 0,8mol% In(OTf) ₃	Cellulose (microcristalline), 98	Me, 75 (Même rendement après le second cycle)	Tominaga <i>et al</i> , 2011 ⁹⁴
40 équiv éthanol, 188°C, 30min, 1,2wt% H ₂ SO ₄	Cellulose (microcristalline, 90 µm)	Et, 43	Xu <i>et al</i> , 2015 ⁹⁵
Méthanol/eau 90/10 vol%, 170°C, 100g.l ⁻¹ cellulose, 20wt% H ₂ SO ₄	Fibre de cellulose	Me, 66	Kang <i>et al</i> , 2015 ⁹⁶
85 equiv méthanol, 200 °C, 2h, 50wt% TiO ₂ -SO ₃ H	Cellulose	Me, 10	Peng <i>et al</i> , 2011 ⁹⁷
38,5% d'eau dans éthanol, 170°C, 12h, chlorure de 1-(1- propylsulfonic)-3- methylimidazolium	Cellulose	Et, 19	Amarasekara <i>et al</i> , 2011 ⁹⁸
320 équiv méthanol, 90 équiv eau, 100bars, 300°C, 1min, 43wt% Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	Cellulose (particules microcristallines, 20µm), 90	Me, 20	Rataboul <i>et al</i> , 2010 ⁹⁹
150 équiv (wt) éthanol, 260°C, 30min, 50wt% H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Sciure de bois, 96	Et, 21	Zeng <i>et al</i> , 2015 ¹⁰⁰

Par sa structure la cellulose est difficilement liquéfiable et dépolymérisable, les conditions nécessaires pour arriver à la convertir sont par conséquent plus sévères que pour les monosaccharides ou l'acide lévulinique. Par condition plus sévères, il s'agit surtout de la température plus élevée qui limite l'utilisation de nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes. Ces derniers notamment sont moins adaptés à la conversion de la cellulose que les catalyseurs homogènes. En effet, des résidus organiques solides pouvant être formés durant la réaction sont susceptibles d'obstruer leur surface active. De plus, les catalyseurs homogènes

pouvant diffuser plus facilement au sein de la structure compacte de la cellulose, on retrouve majoritairement dans la littérature l'utilisation de ce type de catalyseur pour la conversion des polysaccharides.



En 2012, Chang *et al* reportèrent une optimisation des paramètres de réaction (température, temps, concentration en acide sulfurique, rapport liquide/solide) de l'alcoololyse de paille de blé en lévulinate d'éthyle en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur⁹¹. Leur modèle d'équation pour modéliser la réaction permet de mettre en évidence l'importance de la concentration en acide sulfurique et leur permet ainsi d'obtenir un rendement de 51% en lévulinate d'éthyle sans avoir préalablement purifié la paille de blé composée de 40% en cellulose. La paille de blé étant composée à environ 18% d'hémicellulose et donc à 58% en biomasse convertissable en lévulinate, l'utilisation d'acide sulfurique semble particulièrement efficace pour cette application. Par la suite Wu *et al*, en testant plusieurs catalyseurs acides homogènes et hétérogènes pour la conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle firent le lien entre les rendements obtenus et la force des sites acides⁹². Plus l'acidité du catalyseur est forte et plus les rendements obtenus sont élevés. Il en va de même pour sa concentration et la température de réaction. Le mécanisme exact de la conversion de la cellulose en lévulinate est encore à l'heure actuelle très peu connu en raison du grand nombre de réactions simultanées. Cependant, il a été reporté dans la littérature, deux modèles simplifiés possibles de cette

conversion. Ces modèles commencent par la formation de l'alkyl- β -glucopyranose par alcoolyse de la cellulose. Ensuite, l'acétal est vraisemblablement hydrolysé pour former l'acide lévulinique qui est estérifié¹⁰¹. Il se peut aussi que l'alkyl- β -glucopyranose ne s'hydrolyse pas et forme directement l'ester lévulinique sans former l'acide⁹⁷.

Pour identifier l'étape limitante, Wu *et al* remplacèrent la paille de blé par du glucose⁹². Ils purent observer que le glucose était très rapidement converti, majoritairement en lévulinate de méthyle avec un rendement de 44% identique à celui obtenu à partir de la cellulose. L'alcoolyse de la cellulose est plus lente que celle du glucose et limite sa conversion en ester. L'alcoolyse étant lente il est nécessaire de travailler à haute température (170-210°C), mais cet apport important d'énergie thermique favorise aussi irrémédiablement les réactions secondaires. La plus importante étant celle de la condensation de l'alcool en éther. C'est pourquoi Le van Mao *et al* en plus d'employer de l'acide sulfurique à 10wt% comme catalyseur lors de l'éthanololyse de la cellulose, tentèrent d'ajouter à leur système une zéolithe H-USY dans le but de réhydrater l'éther diéthylique formé⁹³. Ce mélange de catalyseur permet de diviser par deux la formation en éther (de 60 à 30 %) et donc la formation d'eau résultante. Les auteurs expliquèrent cette réactivité en supposant que durant la réaction, l'acide sulfurique est adsorbé sur la grande surface de la zéolithe ce qui limite ainsi sa réactivité avec l'alcool. Des rendements d'environ 15% en lévulinate d'éthyle furent ainsi obtenus à partir de copeaux de bois (42wt% de cellulose) sans purification préalable. Le but étant de trouver un moyen efficace de réaliser la synthèse des esters en une étape, les auteurs voulurent attester de l'efficacité de leur méthode en réalisant parallèlement la synthèse de l'ester en plusieurs étapes. Cette dernière consistait à hydrolyser préalablement la cellulose avec l'acide sulfurique pour ensuite estérifier le mélange avec l'alcool. Les rendements obtenus furent relativement les mêmes que la méthode direct, attestant ainsi de son efficacité. Dans autre étude, Le van Mao *et al* améliorèrent l'efficacité de leur procédé en obtenant jusqu'à 40% de rendement d'un mélange d'acide lévulinique et d'éthyle lévulinate¹⁰². L'utilisation du réactif de Fenton (Fe(II) + H₂O₂) en tant que puissant oxydant, leur permit d'augmenter la quantité d'acide carboxylique formée. L'emploi de sulfite de sodium connu comme inhibiteur de polymérisation, leur permit de réduire la formation d'humines lors du procédé. La formation importante d'éther éthylique fut de nouveau observée et qualifiée comme dans de nombreux articles traitant de ce sujet, comme l'inconvénient majeur de l'alcoolyse de la cellulose en milieu acide. En utilisant une zéolithe de type H-ZM5 Le van Mao *et al* réussirent cependant à complètement convertir et valoriser ce produit secondaire, majoritairement en hydrocarbures¹⁰². D'autres auteurs se sont aussi intéressés au mélange de

catalyseurs homogènes et hétérogènes. Tominaga *et al* dans leur étude sur la conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle, remarquèrent que le couple d'acide *p*-toluenesulfonique/ $\text{In}(\text{OTf})_3$ respectivement acide de Brønsted et acide de Lewis, permettait d'obtenir un rendement plus élevé que les deux catalyseurs isolés⁹⁴. Un rendement de 75% en lévulinate de méthyle a notamment été obtenu avec l'association d'acide 2-naphthalenesulfonique/ $\text{In}(\text{OTf})_3$.

Très récemment, Xu et Chang dans la continuité de l'étude de Chang réalisée en 2012 sur la détermination par le calcul des paramètres optimaux de l'éthanolise de la cellulose⁹¹, publièrent une nouvelle étude complétant la première. En effet, les auteurs étudièrent cette fois la réactivité de la cellulose purifiée en utilisant de l'acide sulfurique comme catalyseur et de l'eau comme co-solvant⁹⁵. L'eau, grâce à sa forte capacité à briser les liaisons hydrogène de la cellulose, a pour effet d'améliorer la dépolymérisation de cette dernière sans aide de catalyseur¹⁰³. Cependant comme dit précédemment, la présence d'eau a pour effet secondaire de favoriser la formation d'humines en produisant du glucose et notamment du 5-HMF très réactifs pour des réactions de polymérisation ainsi que d'hydrolyser l'ester désiré. L'utilisation d'un catalyseur acide homogène comme l'acide sulfurique permet de briser efficacement les liaisons glycosidiques entre deux unités glucose de la cellulose tout en favorisant l'acétalisation du glucose empêchant ainsi sa polymérisation mais participe activement à la déshydratation du solvant. Ces deux espèces apportent avantages et inconvénients à la réaction ce qui rend leur équilibrage compliqué. Dans cette étude les auteurs utilisèrent l'outil ANN (Artificial Neural Network) pour modéliser la réaction d'éthanolise de la cellulose et optimiser ses paramètres pour obtenir 43% de lévulinate d'éthyle avec une faible concentration en acide sulfurique de 1,2wt%⁹⁵ et sans eau. Ici l'action du catalyseur est donc privilégiée, mais d'autres études mettent plutôt en avant les avantages apportés par l'eau. Très récemment, Kang *et al* réussirent à obtenir un rendement très élevé de 66% pour la synthèse directe de la cellulose en lévulinate de méthyle dans un mélange méthanol/eau de 90/10 vol%⁹⁶. Ils utilisèrent pour cela de l'acide sulfurique et remarquèrent que malgré l'ajout d'eau, plus de 60% du méthanol fut perdu durant la réaction à 170°C, majoritairement pour former de l'éther méthylique. De l'eau étant formée lors de la déshydratation de l'alcool, la quantité d'eau dans le milieu durant la réaction est donc plus importante que celle introduite initialement. Il semble difficile de contrôler précisément l'effet de l'eau durant la réaction. Certaines études tentent donc de limiter sa formation de peur d'hydrolyser l'ester désiré et ses intermédiaires de réaction alors que d'autres préfèrent en ajouter sciemment dans le milieu réactionnel pour favoriser la dépolymérisation de la cellulose.

Au vu de ces résultats, l'acide sulfurique semble être le catalyseur qui revient le plus souvent pour la solvolysse de la cellulose. Dans l'étude de Hishikawa *et al*, il fut utilisé en quantité très importante avec 3000wt% et permit ainsi d'obtenir plus de 60% en lévulinate de *n*-butyle en moins de 5h à 130°C¹⁰⁴. Bien que très efficace, l'acide sulfurique est corrosif ce qui reste problématique à un niveau industriel. C'est pourquoi, l'un des objectifs de la recherche est de tenter de substituer l'acide sulfurique à d'autres catalyseurs ou par d'autres méthodes d'activations des alcools.

En 2011, Peng *et al* s'intéressèrent à l'utilisation d'oxydes métalliques sulfonés pour la valorisation de la biomasse en lévulinate de méthyle⁹⁷. Il ressorti de cette étude que l'oxyde de titane sulfoné présentait toutes les qualités nécessaires recensé précédemment pour ce type de réaction (surface spécifique, micropore, force et densité de sites acides de Brønsted). Ce catalyseur permit aux auteurs d'obtenir de bons rendements en lévulinate de méthyle à partir de plusieurs saccharides et polysaccharides. Notamment 60% à partir de fructose et 10% de la cellulose avec seulement 2,5wt% de catalyseur réutilisable plusieurs fois malgré une diminution progressive du rendement⁹⁷.

Synthétiser un catalyseur capable de convertir la cellulose en produits d'intérêt tout en étant recyclable est l'un des défis de la recherche. Dans ce domaine, les liquides ioniques de par leur stabilité et leur capacité à s'adapter à la réaction présentent un potentiel certain. Long *et al* en 2011 étudièrent la faculté des liquides ioniques fonctionnalisés par des groupements sulfoniques pour dépolymériser la cellulose dans le méthanol. Ils observèrent la formation de lévulinate de méthyle sans pour autant spécifier de rendement¹⁰⁵. En 2014 Ananda *et al* publièrent une étude sur la conversion de la cellulose en lévulinate d'éthyle dans un milieu éthanol/eau. Avec un liquide ionique présentant une acidité de type Brønsted, ils réussirent à obtenir un rendement de 19% en ester tout en observant une stabilité total du catalyseur efficacement récupérable et réutilisable⁹⁸.

Malgré la forte résistance de la cellulose dans de nombreux solvants, des procédés hydrothermaux se sont montrés particulièrement efficaces pour sa valorisation, notamment en conditions supercritiques¹⁰⁶. C'est pourquoi la recherche s'est intéressée à l'étude de la réactivité de la cellulose avec l'utilisation d'alcools supercritiques pour tenter d'obtenir les esters lévuliniques. En 2011, Rataboul *et al* réalisèrent une étude sur la réactivité de la cellulose

dans le méthanol supercritique à 300°C. Dans ces conditions, la diffusivité accrue du solvant lui permit de pénétrer au cœur de la structure de la cellulose et de briser efficacement les liaisons hydrogène pour obtenir une liquéfaction importante du polysaccharide. En substituant une partie de l'alcool par de l'eau, plus de 90% de la cellulose du départ fut liquéfiée en solution sans ajout de catalyseur. En ajoutant comme catalyseur acide un hétéropolyanion de type Keggin sous la forme de sels acides de césium de formule $CS_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, un rendement de 20% en lévulinate de méthyle et une liquéfaction de la cellulose pratiquement totale furent obtenus par catalyse hétérogène⁹⁹. Zeng *et al* reportèrent en 2015 l'emploi de l'acide phosphotungstique $H_3PW_{12}O_{40}$ en milieu homogène dans l'éthanol pour obtenir 21% d'ester à partir de sciure de bois¹⁰⁰. Une température très élevée de 260°C fut utilisée mais permit de liquéfier pratiquement entièrement la lignocellulose en seulement 30min. Cette étude est particulièrement intéressante en raison de l'identification de tous les produits majoritaires de conversion de la lignocellulose avec ou sans catalyseur

III. Bilan et situation du sujet

Face aux préoccupations environnementales et aux ressources incertaines en énergie fossile, l'un des enjeux actuels de la recherche est de trouver une ressource de substitution au pétrole. Or depuis plusieurs années déjà, la biomasse a démontré sa capacité à pouvoir être convertie en de nombreuses molécules d'intérêt. Avec les progrès et les nombreux travaux portant sur la conversion de la biomasse en produits chimiques, le département américain à l'énergie réalisa une étude établissant un classement de ces produits basée sur leur valorisation et sur plusieurs autres paramètres à la fois économiques et environnementaux. Dans ce classement est présent l'acide lévulinique qui a été reconnu comme produit d'intérêt en raison entre autres de son procédé industriel simple employant de l'acide sulfurique¹⁰⁷ et sa capacité à former de nombreux autres produits d'intérêts et notamment les esters lévuliniques. Ces esters et particulièrement les lévulinates de butyle de par leurs propriétés, sont de potentiels additifs alimentaires, pharmaceutiques ou de carburant, solvants ou encore molécules plateformes pour la synthèse de molécules d'intérêt comme la γ -valérolactone²⁷ à la base de la formation de certains polymères^{23,27}.

L'acide lévulinique est donc hautement valorisable grâce à sa capacité à former entre autres les esters lévuliniques. Cependant l'acide lévulinique est obtenu par hydrolyse acide de la biomasse ce qui implique la présence d'eau et d'un catalyseur acide, notamment l'acide sulfurique. La présence d'eau rend très difficile l'estérification potentielle de l'acide lévulinique obtenu et la

présence de l'acide sulfurique peut polluer un futur catalyseur hétérogène utilisé pour catalyser la formation de l'ester. C'est pourquoi l'eau comme l'acide sulfurique doivent être séparés de l'acide lévulinique, le plus généralement par un procédé de distillation pouvant se révéler couteux en terme d'énergie et de développement.

La solution la plus répandue dans la littérature consiste en la synthèse directe des esters à partir des précurseurs de l'acide lévulinique. De nombreuses études montrent ainsi qu'il est possible d'obtenir les esters lévuliniques à partir du furfural, du 5-HMF ou encore de saccharides comme le glucose¹⁰⁸. Cependant pour obtenir ces précurseurs il est nécessaire de convertir préalablement la biomasse puis généralement de les purifier. Mais convertir directement la biomasse pour former les lévulines permettrait de réduire le nombre d'étapes de synthèse à une seule étape et de ne plus avoir à purifier l'intermédiaire réactionnel comme l'acide lévulinique.

De nombreuses études font état de la conversion directe de la cellulose en lévulines, mais elles traitent principalement de la synthèse de l'ester méthylique et éthylique alors que ce sont les lévulines de butyle qui sont potentiellement les esters les plus prometteurs en tant qu'additif de carburant³⁰. Cependant les esters butyliques sont plus difficilement synthétisables que les esters de plus courtes chaînes, leur étude présente donc moins d'engouement. C'est pourquoi malgré cette difficulté d'obtention des lévulines de butyle, nous avons décidé de réaliser la première étude approfondie sur la conversion de la cellulose en chaque isomère du lévulinate de butyle.

Nous avons en particulier porté notre étude sur une comparaison de la réactivité des différents isomères du butanol avec la cellulose. L'accent a aussi été mis dès que possible sur l'utilisation de catalyseurs solides, chose qui n'avait jamais été mentionnée jusqu'à présent pour cette transformation. Nous avons également étudié la possibilité de substituer les alcools par des oléfines, comme agents d'estérification.

CHAPITRE 2 - Protocoles expérimentaux

I. Produits chimiques

La cellulose microcristalline (20 μ m de taille de particule, 70% de degré de cristallinité, comprenant 4wt% d'eau), le *n*-butanol (>99%), l'*iso*-butanol (>99%), le *sec*-butanol (>99%), le 1-octanol (>99%), le diméthylsulfoxyde (>99%), la 4-diméthylaminopyridine (>99%), la dicyclohexylcarbodiimide (>99%), la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (>99%), le dichlorométhane (>99%), l'éther diéthylique (99%), l'acide sulfurique (95%), l'acide lévulinique (98%) et le lévulinate de *n*-butyle (98%) ont été fournis par Sigma Aldrich. Le *tert*-butanol (99%) provient de Fluka Analytical. L'*iso*-butène conditionné dans une bouteille B20 et le 1-butène conditionné dans une bouteille B10 équipées toutes les deux d'un tube plongeur ont été fournis respectivement par Alphagaz et Intergas. Le carbonate de sodium a été acheté chez Prolabo. L'Amberlyst 15 a été fournie par Rohm et Haas.

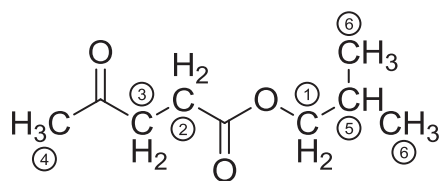
II. Synthèse des esters lévuliniques non-commerciaux

1. Synthèse du lévulinate d'*iso*-butyle et du lévulinate de *sec*-butyle

Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, sont introduits 2g d'Amberlyst-15 séchés préalablement pendant 48h à 100°C. L'acide lévulinique (4,4ml, 43mmol) est ensuite ajouté dans le ballon préalablement chauffé à 35°C par un bain d'huile. Tout en maintenant un bullage d'azote, l'*iso*-butanol, le *sec*-butanol ou le *tert*-butanol sont ajoutés (17g, 23mmol). Le mélange est chauffé jusqu'à la température de reflux de l'alcool toujours sous flux d'azote et agitation magnétique. Au bout de 4h, le ballon est refroidi, le mélange est filtré sur Büchner, le catalyseur est lavé avec de l'éther diéthylique puis le solvant de lavage et le filtrat sont réunis. Une extraction liquide/liquide standard et une évaporation du solvant permettent de récupérer une huile jaune qui est ensuite purifiée par distillation sous pression réduite à 180°C. L'ester obtenu est ensuite caractérisé par spectroscopie RMN (voir spectres en Annexes).

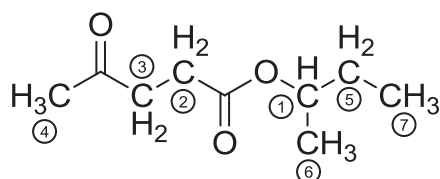
Les rendements des produits isolés sont :

Lévulinate d'*iso*-butyle : 6,25 g, 84 %



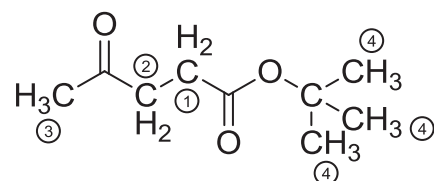
RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz), δ (ppm) : 3,79 (d, 2H : 1), 2,69 (t, 2H : 2), 2,51 (t, 2H : 3), 2,13 (s, 3H : 4), 1,88 ~ 1,83 (m, 1H : 5), 0,86 (d, 6H : 6).

Lévulinate de *sec*-butyle : 3,75 g, 51 %



RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz), δ (ppm) : 4,80 ~ 4,75 (m, 1H : 1), 2,68 (t, 2H : 2), 2,49 (t, 2H : 3), 2,13 (s, 3H : 4), 1,53 ~ 1,48 (m, 2H : 5), 1,13 (d, 3H : 6), 0,82 (t, 3H : 7).

Lévulinate de *tert*-butyle : traces



RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz), δ (ppm) : 2,71 (t, 2H : 1), 2,51 (t, 2H : 2), 2,20 (s, 3H : 3), 1,45 (s, 9H : 4).

2. Synthèse du lévulinate de *tert*-butyle par estérification de Steglich¹⁰⁹

Dans un ballon de 250ml sont introduits l'acide lévulinique (1,8ml, 16,9mmol), le *tert*-butanol (2,5g, 33,7mmol), 50ml de dichlorométhane et la 4-diméthylaminopyridine (0,6g, 5,1mmol). Le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée pour ensuite ajouter la dicyclohexylcarbodiimide (4,2g, 20,2mmol). Après avoir laissé le mélange revenir à température ambiante, il est soumis à une agitation magnétique. Au début de la réaction le milieu réactionnel est blanc puis se teinte de rose après 1h et finalement prend une couleur marron. L'agitation est stoppée après 19h de réaction. Un précipité blanc est filtré et un filtrat rouge sombre est obtenu. Une extraction liquide/liquide standard par de l'éther diéthylique permet d'obtenir une huile brune qui est purifiée par distillation sous pression réduite à 160°C pour obtenir le lévulinate de *tert*-butyle (huile incolore, 1,16g, 6,74mmol, 40% de rendement) caractérisé par spectroscopie RMN (voir spectre en Annexes).

III. Synthèse des catalyseurs hétérogènes

1. Synthèse de Cs₂HPW₁₂O₄₀

Séparément, 10,2g de H₃PW₁₂O₄₀ et 1,1g de CsCl sont dissouts dans 6,4 et 1,3 ml d'eau (0,5 et 5 M respectivement). Les deux solutions sont ensuite mélangées et un précipité blanc est formé instantanément. Le mélange est centrifugé pendant 30min à 4500tr/min pour séparer la phase liquide du solide blanc. Le solide est lavé avec un minimum d'eau puis centrifugé à nouveau deux fois. Le solide blanc récupéré est ensuite placé à -4°C pendant une nuit avant d'être lyophilisé. Le catalyseur est obtenu sous la forme d'une fine poudre blanche.

2. Synthèse de Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀

Pour obtenir les autres sels de césium, le protocole a été identique à la synthèse de Cs₂HPW₁₂O₄₀ en ajustant le rapport molaire CsCl/H₃PW₁₂O₄₀ = x.

3. Synthèse de la zircone sulfatée (ZrS)

Dans 150ml d'eau sont solubilisés 1,47g de H₂SO₄ pour obtenir une solution de 0,1M. Dans un ballon de 500ml sont introduits 10g de Zr(OH)₄ puis la solution à 0,1M d'acide sulfurique. Le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 15min. Le solide blanc est ensuite filtré sur fritté puis séché à l'étuve à 80°C pendant 24h. Il est ensuite calciné à 550°C pendant 2h sous flux d'air avec une montée en température de 5 °C.min⁻¹. Le catalyseur est obtenu sous la forme d'une fine poudre blanche (wt%S = 3,7).

IV. Conversion de l'acide lévulinique et de la cellulose

1. Réactivité non catalytique de la cellulose dans le butanol (Chapitre 3).

Les essais de liquéfaction de la cellulose en absence de catalyseur sont réalisés dans un autoclave PARR équipé d'un thermocouple pour le contrôle de température interne et externe, d'un manomètre pour le contrôle de la pression, d'une soupape de sécurité et d'un enregistreur de données Graphtec GL200. Les réactifs sont introduits dans un insert en verre. Typiquement le réacteur est chargé avec 14 à 25 g de butanol et de la cellulose (300 à 500 mg, 1,9 à 3,1 mmol d'unité glucosique). Le réacteur est ensuite refroidi jusqu'à 5°C dans un bain d'eau glacée, évacué, puis chauffé sous vide statique à une température de 5°C.min⁻¹. Le temps de réaction initial est défini comme le moment où la température désirée est obtenue.

A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau glacée. Il est ensuite ouvert

puis le mélange réactionnel est pesé et filtré sur un filtre en Téflon microporeux 0,45 μ m et le solide résiduel lavé avec un minimum d'acétone, séché puis pesé. Les phases liquides sont conservées au réfrigérateur avant analyse.

2. Synthèse des lévulinates de butyle directement à partir de la cellulose par catalyse homogène et hétérogène (Chapitre 4 et 5).

La conversion de la cellulose en ester lévulinique est réalisée dans un autoclave fermé et équipé d'un contrôle de température interne et externe. L'agitation au sein du réacteur est assurée magnétiquement à l'aide d'un barreau aimanté. Ce dernier est introduit avec les réactifs dans un insert en téflon graphité. Typiquement, le réacteur est chargé avec 20g de butanol, de la cellulose (500 à 1500 mg, 3,1 à 9,3 mmol d'unité glucosique) et de l'acide sulfurique (125mg, 25wt% par rapport à la cellulose, 0,5M) ou un catalyseur solide (50 à 400 mg, 10 à 80 wt% par rapport à la cellulose). Il est ensuite refroidi jusqu'à 5°C dans un bain d'eau glacée, évacué, puis chauffé sous vide statique à une température de 5°C.min⁻¹. Le temps de réaction initial est défini comme le moment où la température désirée est obtenue.

A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau glacée. Il est ensuite ouvert puis le mélange réactionnel est pesé et filtré sur un filtre en Téflon microporeux 0,45 μ m et le solide résiduel lavé avec un minimum d'acétone, séché puis pesé. Les phases liquides sont conservées au réfrigérateur avant analyse.

3. Estérification par les oléfines (Chapitre 6)

3.1. Estérification dans un autoclave fermé

Les essais de conversion de la cellulose et de l'acide lévulinique par réaction avec le butène sont réalisés dans un réacteur PARR équipé d'un contrôle de température interne et externe, d'un agitateur mécanique et d'un tube de prélèvement. Les réactifs sont introduits dans un insert en téflon graphité. Typiquement, le réacteur est chargé soit avec de l'acide lévulinique (500mg, 4,3mmol) ou de la cellulose (500mg, 3,1mmol d'unité glucosique) dans 15 à 30 ml de solvant, soit avec de l'acide lévulinique sans solvant (15ml, 151mmol) avec un catalyseur homogène ou hétérogène (1 à 25 wt%). Il est ensuite refroidi entre -60 et -80 °C dans un bain d'azote liquide et placé sous vide statique. L'isomère de butène (150 à 3000 wt%, 3 à 60 equiv) est introduit au sein du réacteur qui est ensuite placé dans un bain d'eau chaude pour être chauffé jusqu'à température ambiante. Une montée en température de 5°C.min⁻¹ est ensuite imposée au milieu réactionnel sous agitation mécanique. Le temps de réaction initial est défini comme le moment

où la température désirée est obtenue.

A la fin de la réaction, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau glacée. Il est ensuite ouvert puis le mélange réactionnel est pesé et filtré sur un filtre en Téflon microporeux 0,45 μ m et le solide résiduel dans le cas de l'utilisation ou de l'apparition d'une espèce solide est lavé avec un minimum d'acétone, séché puis pesé. Les phases liquides sont conservées au réfrigérateur avant analyse.

3.2. Estérification dans un flacon de verre

Les réactifs sont introduits dans un flacon en verre de 100ml sur plaque agitatrice. Typiquement sont introduits un barreau aimanté avec de l'acide lévulinique sans solvant (15ml, 151 mmol) ou dans 15ml de solvant (500mg d'acide lévulinique, 4,3mmol) avec un catalyseur homogène ou hétérogène (1 à 5 wt%). Le flacon est ensuite refroidi entre -20 et -40 °C dans un bain d'azote liquide. L'isomère de butène (150 à 3000 wt%, 3 à 60 equiv) est introduit dans le flacon puis ce dernier est ensuite placé dans un bain d'eau thermostatée à 25°C. Une fois cette température atteinte, la réaction est laissée pendant 2h sous agitation magnétique.

A la fin de la réaction, le flacon est ouvert puis le mélange réactionnel est pesé.

3.3. Isolation du lévulinate de *tert*-butyle.

Le mélange réactionnel contenant le lévulinate de *tert*-butyle (Protocole expérimental IV.3.1 et IV.3.2) est introduit dans une ampoule à décanter. Une extraction liquide/liquide standard par de l'éther diéthylique permet d'obtenir une phase organique encore concentrée en acide lévulinique. Cette dernière est lavée quatre fois avec une solution aqueuse saturée en NaCl, séchée puis le solvant est évaporé. Le lévulinate de *tert*-butyle est obtenu sous la forme d'une huile jaunâtre (9,8 à 12 g, 57 à 70 mmol, 47 à 60 % de rendement) et analysé par spectroscopie RMN (voir spectre en Annexes) ainsi que par GC-MS (95 à 97 % de pureté).

3.4. Imprégnation de la cellulose

Dans 2,4g d'eau sont introduits 200mg de catalyseur. Dans un flacon sont introduits la cellulose (500mg, 3,1mmol d'unité glucosique) ainsi que progressivement 1,3mg du mélange précédent en s'assurant d'un mouillage total de la cellulose. Le gel blanc obtenu est laissé une nuit à -4°C pour ensuite être lyophilisé pendant 8h et récupéré sous la forme d'une poudre blanche, excepté dans le cas de l'imprégnation par l'acide sulfurique (0,8mol/L) où la cellulose prétraitée présentait un aspect gris.

V. Analyse des milieux réactionnels

Toutes les analyses ont été effectuées à IRCELYON.

1. Mesure de la liquéfaction de la cellulose

La méthode de calcul pour déterminer la liquéfaction de la cellulose dépend des conditions de réactions. Si la cellulose est le seul solide présent au début de la réaction, la fraction de solide liquéfié est déterminée suivant la relation :

$$\text{Liquéfaction de la cellulose} = \left(1 - \frac{\text{masse de solide finale}^*}{\text{masse de cellulose initiale}}\right) \times 100$$

Dans le cas de l'utilisation d'un catalyseur solide, pour déterminer la proportion de cellulose liquéfiée dans le milieu réactionnel, le catalyseur est supposé stable et totalement récupéré.

$$\text{Liquéfaction de la cellulose} = \frac{\text{masse de solide finale}^* - \text{masse de catalyseur initiale}}{\text{masse de cellulose initiale}} \times 100$$

* Quelle que soit sa nature

2. Calcul des rendements

Les rendements sont déterminés après quantification des produits par GC-FID/GC-MS en utilisant comme étalon interne du 1-octanol pour les produits d'alcoololyse de la cellulose (Chapitre 4 et 5) et du dodécane pour les produits issus de l'estérification par les oléfines (Chapitre 6).

$$\text{Rendement en lévulinate de butyle (\%)} = \frac{\text{quantité de matière en produit}}{\text{quantité de matière en unité glucosique de la cellulose}} \times 100$$

$$\text{Rendement en éther dibutylique (\%)} = \frac{\text{quantité de matière en produit} \times 2}{\text{quantité de matière en alcool}} \times 100$$

$$\text{Conversion de l'acide lévulinique (\%)} = \left(1 - \frac{\text{quantité de matière en réactif finale}}{\text{quantité de matière en réactif initiale}}\right) \times 100$$

3. Analyse chromatographique phase gaz (GC-FID)

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse des produits d'alcoololyse de la cellulose ont été réalisées sur un GC-FID Shimadzu-GC2010 équipé d'une colonne optima-5 ($T_{\text{injecteur}} = 250^\circ\text{C}$, $T_{\text{détecteur}} = 300^\circ\text{C}$). Les échantillons à analyser ont été préalablement dilués dans de l'éther diéthylique et du 1-Octanol a été utilisé comme étalon interne.

4. Analyse chromatographique phase gaz (GC-MS)

4.1. Conversion de la cellulose dans les isomères de butanol

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse des produits d'alcoolyse de la cellulose ont été réalisées sur un GC Shimadzu-GC2010 équipé d'un détecteur par spectrométrie de masse QP202S et d'une colonne optima-5 ($T_{\text{injecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{détecteur}} = 200^{\circ}\text{C}$). Les échantillons à analyser ont été préalablement dilués dans de l'éther diéthylique et du 1-Octanol a été utilisé comme étalon interne

4.2. Conversion de l'acide lévulinique et de la cellulose avec les isomères de butène

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse des produits obtenus en présence d'oléfine ont été réalisées sur un GC Shimadzu-GC2010 équipé d'un détecteur par spectrométrie de masse QP202S et d'une colonne Stabilwax ($T_{\text{injecteur}} = 250^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{détecteur}} = 200^{\circ}\text{C}$). Les échantillons à analyser ont été préalablement dilués dans de l'éther diéthylique et du dodécane a été utilisé comme étalon interne

5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'échantillon à analyser est introduit dans un creuset en platine. Il est ensuite soumis à une montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à une température de 800°C sous flux d'air dans une balance thermique Setaram 92.

6. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac

L'échantillon à analyser est introduit dans un creuset en platine. Dans un appareil d'analyse thermique Setaram 92 il est ensuite soumis à une montée en température de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 150°C puis stabilisé jusqu'à 80°C sous flux d'hélium. L'adsorption d'ammoniac est réalisée à 80°C avec un mélange NH_3/He de concentration 1% en ammoniac.

7. Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

L'échantillon solide est analysé par un diffractomètre Brucker D8 Advance A25 avec une radiation Cu-K alpha de 0,154184 nm à température ambiante avec une plage de mesure de $4-80^{\circ}$ (2θ) avec un pas de mesure de $0,02^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 1 seconde par pas. Les diffractogrammes ont été réalisés à pression et température ambiantes

8. Analyse par spectroscopie infra-rouge

Des pastilles autosupportées constituées des solides à analyser et dilués dans du KBr ont été

réalisées pour chaque solides et analysées par un spectrophotomètre Bruker Vector 22. Le spectre d'absorption infrarouge est obtenu avec une résolution de 1cm^{-1} , entre 400 et 4000cm^{-1} .

9. Isothermes d'adsorption et surface spécifique

Les échantillons sont prétraités à 350°C pendant 3h avec une montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ puis la porosité des catalyseurs a été déterminée par des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à la température de 77°K . L'appareil utilisé est ASAP 2020 de Micrometrics. Le calcul de la surface spécifique a été effectué en utilisant le modèle classique BET.

10. Spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

10.1. Analyse d'échantillon liquide

Une dizaine de milligramme de l'échantillon à analyser est solubilisée dans 1ml de CDCl_3 puis analysée sur un spectromètre Bruker Avance 250 ($5,87\text{T}$, 250MHz) pour la mesure du proton ^1H et du carbone ^{13}C .

10.2. Analyse d'échantillon solide

Les échantillons sont analysés sur un spectromètre Bruker Avance III 500WB avec une fréquence de 125MHz pour l'analyse du carbone ^{13}C et de 200MHz pour l'analyse du phosphore ^{31}P .

CHAPITRE 3 : Réactivité non catalytique de la cellulose dans le butanol : Etude des paramètres influents

I. Introduction

L'objectif principal de cette thèse est d'obtenir directement les esters de lévulinate de butyle à partir de la cellulose en une seule étape. La cellulose étant difficilement liquéfiable dans la majorité des solvants, l'utilisation d'un catalyseur pour permettre sa dépolymérisation en vue de l'obtention de chaînes de glucose solubles est nécessaire pour espérer obtenir ces esters¹⁰⁸. Dans le but de mieux pouvoir identifier l'effet apporté par une activité catalytique, il apparaît intéressant d'étudier la réactivité de la cellulose avec les isomères de butanol en absence de catalyseur. Ce travail se révèle d'autant plus intéressant en sachant qu'au début de cette thèse, aucune étude n'existait sur la comparaison de la réactivité des quatre isomères de butanol avec la cellulose avec ou sans l'utilisation de catalyseur.

Cette première partie a donc pour but de comparer la réactivité des isomères de butanol avec la cellulose et leur capacité à la liquéfier mais aussi d'identifier les paramètres de réaction influents. Dans cet objectif, l'influence de l'état du solvant, de la température, de la pression, du volume et de la nature de l'alcool ont été étudiés.

II. Analyse de la cellulose

Dans cette étude nous définissons la liquéfaction de la cellulose comme la quantité de cellulose qui n'est plus sous forme solide après réaction. Avant de pouvoir parler de conversion, il convient d'abord d'identifier le solide résiduel récupéré après réaction avec le butanol. Il est question de conversion de la cellulose si le solide récupéré est composé entièrement de cellulose. Les techniques d'analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) et diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisées dans le but d'évaluer la nature du résidu solide.

L'analyse DRX de la cellulose avant réaction nous permet d'identifier les pics caractéristiques de sa phase cristalline (Figure 19.A). Après avoir réagi 1h dans le *n*-butanol à 300°C, filtrée et lavée à l'acétone, la phase solide résiduelle est analysée (Figure 19.B). On remarque la diminution importante de l'intensité des pics représentant la phase cristalline de la cellulose, signe que la phase solide après 1h de réaction est très différente de la cellulose de départ. En augmentant le temps de réaction, ces pics disparaissent totalement (Figure 19.C). La cellulose

non liquéfiée est donc majoritairement amorphe au bout de 2h.

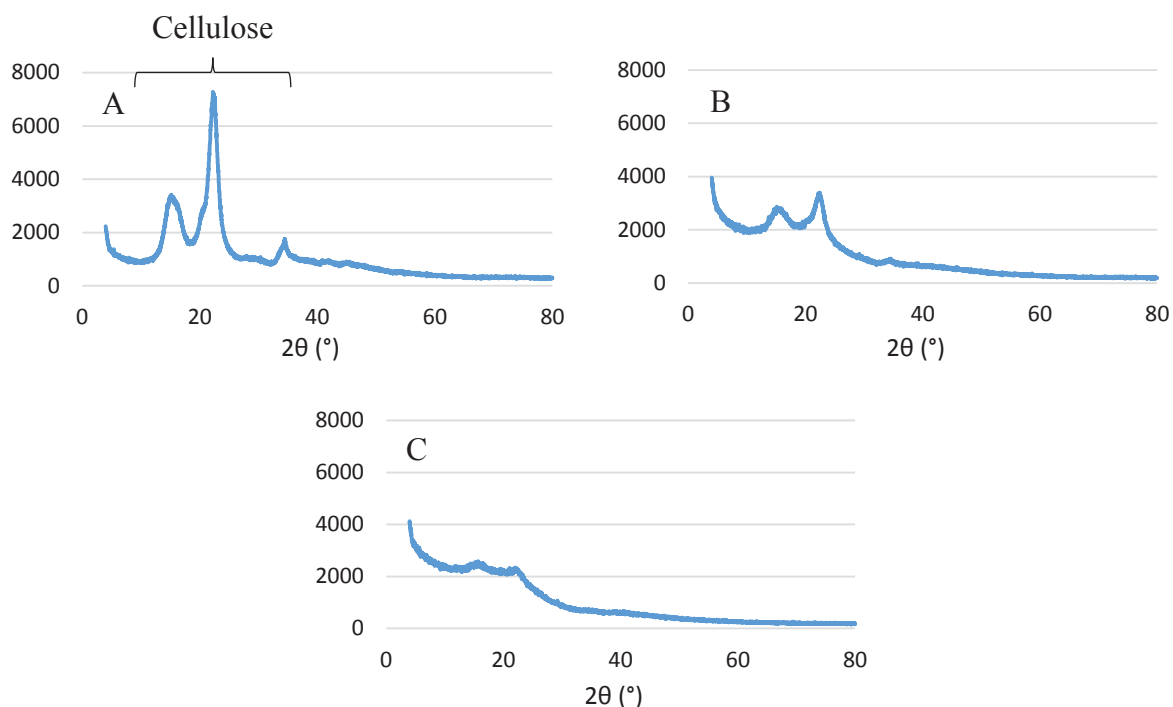


Figure 19: Analyse DRX de A) Cellulose B) Résidu obtenu après 1h dans le n-butanol à 300°C C) Résidu obtenu après 2h dans le n-butanol à 300°C.

L'analyse RMN ^{13}C a été employée pour tenter de mieux comprendre la transformation subie par la cellulose en analysant les mêmes phases solides. On remarque alors qu'en plus des pics caractéristiques de la cellulose (Figure 20.A), après 1h de réaction d'autres pics apparaissent (Figure 20.B). Ces pics d'intensités relativement plus importantes après 2h de réaction (Figure 20.C) se situent majoritairement entre 0-50 ppm et 100-150 ppm et correspondent respectivement à la région des carbones aliphatiques et des carbones aromatiques. Dans une étude publiée récemment, Zandvoort *et al* firent l'analyse RMN ^{13}C d'humines formées par déshydratation du glucose⁷³. Le diffractogramme obtenu présenta les mêmes pics que pour le résidu solide que nous avons pu récupérer en fin de réaction. Contrairement à l'analyse DRX, les pics caractéristiques de la cellulose sont encore bien présents après 1h et même 2h de réaction.

On en conclut donc qu'après un contact prolongé avec les isomères de butanol à haute température, la cellulose est majoritairement liquéfiée sous forme d'oligomères solubles non détectables par GC-MS, GC-FID ou HPLC. La partie non liquéfiée est composée d'après l'analyse DRX de solide totalement amorphe en raison de l'absence de pic sur le diffractogramme de diffraction. Néanmoins l'analyse RMN ^{13}C détecte toujours la signature des carbones de la cellulose dans le solide résiduel, ce qui signifie qu'une partie de la cellulose

décristallisée n'est pas convertie durant la réaction. Le reste de la phase solide est composé des produits de re-condensation issus de cellulose formant des humines très difficilement liquéfiables. La présence de ces humines issues de la transformation de la cellulose ne nous permet donc pas de déterminer véritablement sa conversion par une simple différence de masse. On parle alors de liquéfaction de la cellulose pour représenter la quantité de carbone qui se retrouve en solution.

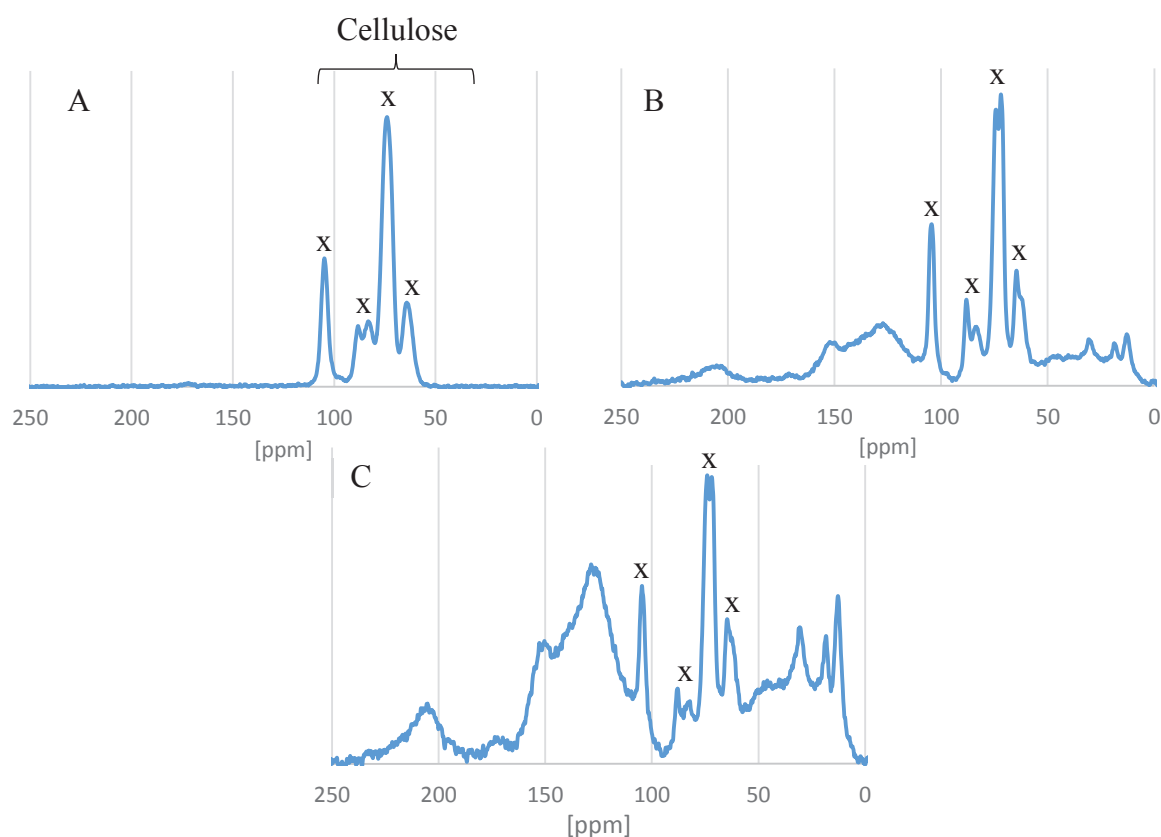


Figure 20. RMN ^{13}C de A) Cellulose B) Résidu obtenue après 1h dans le n-butanol à 300°C C) Résidu obtenu après 2h dans le n-butanol à 300°C.

III. Etude des paramètres de la réaction

1. Conditions supercritiques des isomères de butanol

Dans une étude précédente réalisée dans l'équipe, le lévulinate de méthyle a été obtenu directement à partir de la cellulose dans le méthanol à 300°C et 10MPa (conditions supercritiques) en présence d'acide sulfurique⁹⁹. Sans catalyseur et dans ces mêmes conditions, de hauts niveaux de liquéfaction de la cellulose et supérieurs à 80% après seulement 1min de temps de réaction ont été obtenus.

Tout corps pur possède un point critique correspondant à une pression, une température et une densité (ou volume) critiques. Toute élévation supplémentaire d'un de ces trois paramètres au-

delà de ces valeurs correspond au domaine supercritique, domaine caractérisé par le fait qu'une augmentation de pression ne peut plus entraîner la liquéfaction. Le corps pur est alors dans un état dit « supercritique ». Dans ces conditions, ce « fluide supercritique » ne possède alors ni les propriétés physiques d'un gaz ni celles d'un liquide, mais plutôt des propriétés intermédiaires entre les deux. Ces propriétés donnent aux fluides supercritiques de nombreux avantages. Ils peuvent diffuser dans des solides dans lequel un liquide aurait pu difficilement pénétrer tout en solubilisant des composés insolubles dans un gaz ce qui en fait un outil de choix pour des procédés d'extraction ou inversement pour des procédés de dépôt sur des surfaces difficilement accessibles. En fin d'utilisation, il suffit de diminuer la pression pour gazéifier entièrement le corps pur dans le cas d'un corps gazeux à P et T ambiante. Un bon exemple est la décaféination du café par le dioxyde de carbone supercritique¹¹⁰.

Les conditions pour convertir la cellulose sont particulièrement sévères en raison de sa structure cristalline due aux liaisons hydrogène entre les unités glucosiques et entre les chaînes polyglucosiques. Les fluides supercritiques grâce à leur diffusivité élevée peuvent facilement pénétrer au cœur de la structure du biopolymère pour casser ces liaisons.



Figure 21: Isomères du butanol.

En diminuant la température et donc en restant à l'état liquide du solvant, l'équipe a remarqué une diminution de la liquéfaction de la cellulose⁹⁹. Cette diminution serait due soit à la perte de l'état supercritique du solvant, soit juste à la diminution de la température ou encore à cause de la diminution de la pression. Pour attester lequel de ces paramètres à un impact sur la liquéfaction de la cellulose, plusieurs tests ont été effectués dans les isomères de butanol.

Tableau 6: Conditions supercritiques des isomères de butanol.

Alcool	Température critique Tc (°C) ¹	Pression critique Pc (Bar) ¹	Volume critique Vc (cm ³ .mol ⁻¹) ²
<i>n</i> -BuOH	288,6	46,2	275
<i>iso</i> -BuOH	271	45,2	273
<i>sec</i> -BuOH	264	44,7	269
<i>tert</i> -BuOH	235	49	275

¹ Handbook of chemistry and physics 51st Edition 1970-1971

² Base de données Simulis Thermodynamics de ProSim

2. Etude de l'influence de la température

En utilisant la même température que celle utilisée par l'équipe dans le passé pour liquéfier la cellulose dans le méthanol supercritique sans catalyseur (300°C)⁹⁹, l'enregistrement des données de pression et température donne les graphiques ci-dessous :

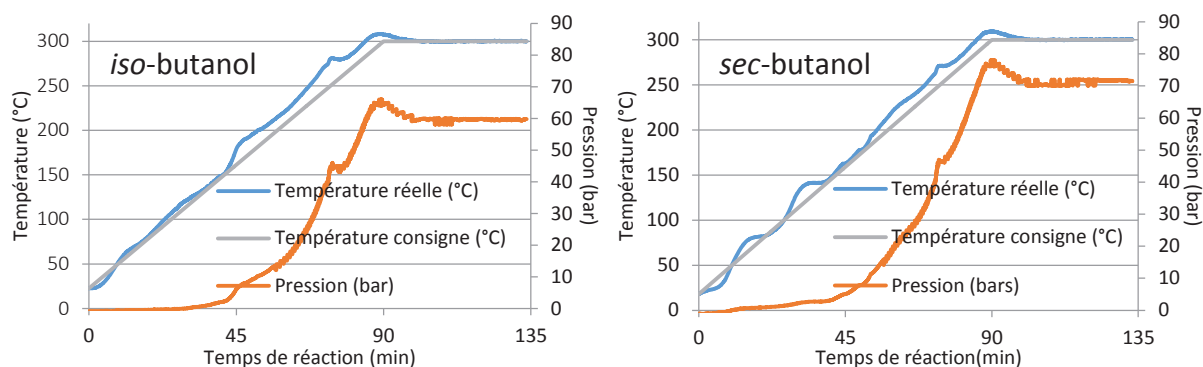


Figure 22: Etat supercritique à « Haute » température (500mg de cellulose, 25g d'alcool, 300°C, 1h).

Pour les deux alcools, on remarque autour de 271°C une brusque montée en pression qui se traduit par le passage du solvant à l'état supercritique (Figure 22). Pour pouvoir étudier l'influence de la température tout en conservant l'état supercritique, la réaction a donc été effectuée à 271°C (Figure 23).

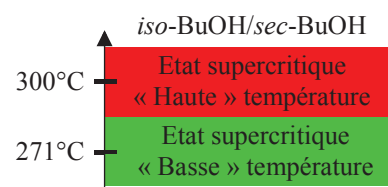


Figure 23: Condition thermique de l'état supercritique.

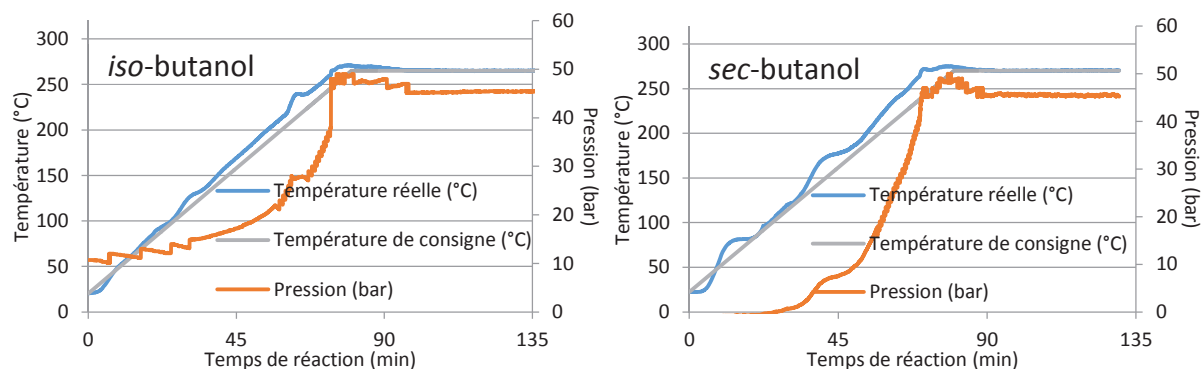


Figure 24: Etat supercritique à « Basse » température (500mg de cellulose, 25g d'alcool, 271°C, 1h).

Comme nous le montre l'évolution rapide de la pression et de la température (Figure 24), l'état supercritique du solvant est bien atteint même à 271°C et se stabilise à 272°C sous 46 bars. En analysant les résultats sur la liquéfaction de la cellulose (Tableau 7), on constate que l'abaissement de la température induit une diminution importante de la liquéfaction. Cet abaissement est particulièrement prononcé entre 270 et 300 °C.

Tableau 7 : Etude de l'influence de la température à volume fixe (500mg de cellulose, 25g d'alcool, 1h).

Température (°C)	iso-butanol		sec-butanol	
	Pression (bar)	Liquéfaction (%)	Pression (bar)	Liquéfaction (%)
272	46	22	46	24
300	60	76	71	65
330	82	83	94	85

Mais la diminution de la température induit aussi la diminution importante de la pression au sein du réacteur. La température n'étant pas le seul paramètre à avoir été modifié, ces données ne permettent donc pas encore de conclure sur l'importance spécifique de la température pour liquéfier la cellulose dans les isomères de butanol.

3. Etude de l'influence de la pression et de l'état supercritique

Pour pouvoir conclure sur l'effet de la température et étudier l'influence de la pression et de l'état supercritique, nous avons réalisé des tests à la température fixe de 300°C en faisant varier la pression pour modifier l'état du solvant. Pour cela, différentes quantités de solvant ont été utilisées en conservant le rapport solvant/cellulose.

En utilisant un volume plus petit de solvant (14g au lieu de 25g), atteindre la température de 300°C engendre une montée rapide de la pression (Figure 25) mais ne permet pas d'atteindre le minimum de pression requis précisé dans le Tableau 6 pour l'obtention de l'état supercritique de l'alcool.

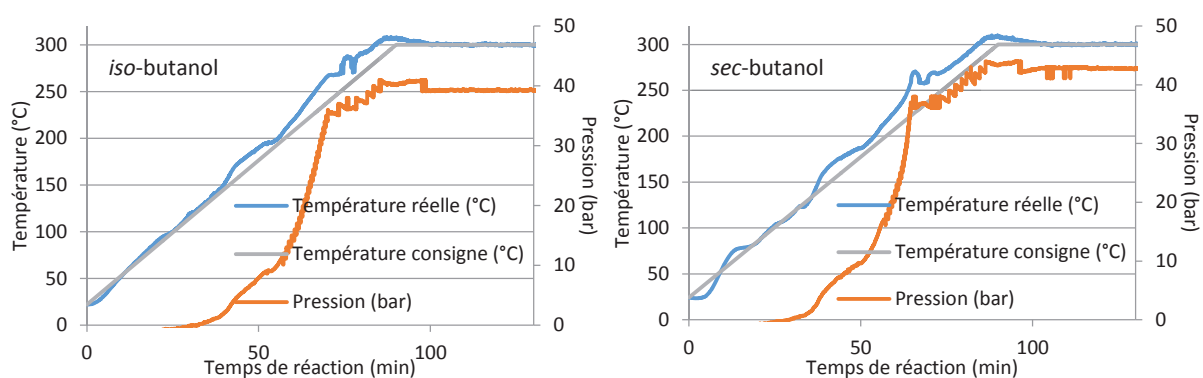


Figure 25: Diminution du volume réactionnel (300mg de cellulose, 14g d'alcool, 300°C, 1h).

On constate en effet que pour une masse de solvant inférieure à 20g, l'état supercritique n'est pas atteint (Tableau 8, Entrée 1). Comme pour la pression et la température critique, le volume critique est une condition nécessaire à remplir pour que le solvant change d'état. Dans un réacteur fermé et à volume de solvant fixe, si la pression critique est atteinte, cela implique logiquement que cette troisième condition du volume critique est atteinte aussi. En cas de modification de la masse de solvant, en plus de la vérification des autres paramètres, connaître

son volume critique ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) permet de confirmer l'obtention ou non de l'état supercritique.

Tableau 8 : Etude de l'influence de la pression (300°C, 1h).

Entrée	m alcool (g)	m cellulose (mg)	<i>iso</i> -butanol		<i>sec</i> -butanol		Etat du solvant
			Pression (bar)	Liquéfaction (%)	Pression (bar)	Liquéfaction (%)	
1	14	300	39	66	44	64	Sub critique
2	20	400	52	70	60	70	Super critique
3	25	500	60	65	70	72	Super critique

Le volume critique connu de la base de données ProSim correspond au volume généré par une mole de solvant à T_c et P_c . En d'autres termes, il s'agit du volume de réaction maximal dont a besoin une mole d'alcool pour atteindre son état supercritique. Si le volume du réacteur est trop important, les molécules d'alcool seront trop expansées et la pression critique ne pourra alors plus être atteinte. Le volume du réacteur a été mesuré comme étant de 73cm^3 , il est ainsi possible de calculer le volume dont a besoin le solvant pour satisfaire ses conditions supercritiques et déterminer son état. Il est aussi possible de déterminer la densité critique et la densité du milieu pour un même résultat.

$$\text{Volume du solvant à l'état supercritique} = \text{Volume critique} \times \text{mole d'alcool}$$

On peut ensuite déduire l'état du solvant dans le réacteur de la manière suivante (Figure 26):

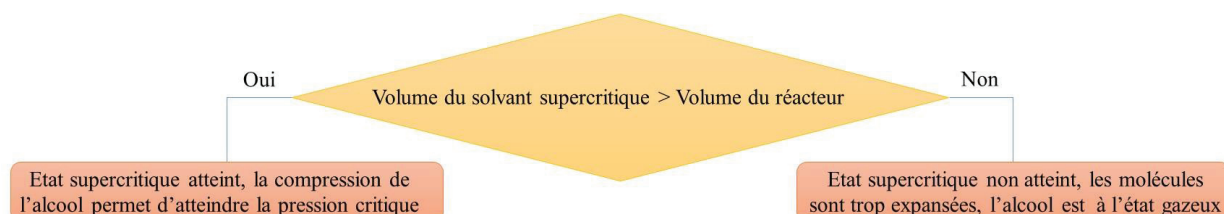


Figure 26: Utilisation du volume supercritique.

Les résultats obtenus (Tableau 9) nous permettent d'aboutir ainsi aux mêmes conclusions sur l'état du solvant que celle émises grâce à la mesure de la pression (Tableau 8). Le fait que la liquéfaction de la cellulose ne diminue pas significativement en passant sous la pression supercritique pour l'*iso*-butanol et le *sec*-butanol (Tableau 8, Entrée 1), nous permet de conclure que la liquéfaction ne dépend pas réellement de l'état des alcools.

Durant ces essais, les résultats obtenus avec l'*iso*-butanol et le *sec*-butanol furent relativement similaires, ce qui laisse supposer une possible passivité de la nature de l'alcool. Pour pouvoir valider cette hypothèse, une étude comparative des quatre alcools a été réalisée.

Tableau 9 : Détermination de l'état du solvant par calcul de son volume au point supercritique.

masse d'alcool (g)	masse de cellulose (mg)	<i>iso</i> -butanol		<i>sec</i> -butanol		Etat supercritique
		Volume critique (cm ³ .mol ⁻¹)	Volume du solvant au point supercritique (cm ³)	Volume critique (cm ³ .mol ⁻¹)	Volume du solvant au point supercritique (cm ³)	
14	300		52		51	Non
20	400	273	74	269	73	Oui
25	500		92		91	Oui

4. Etude de l'influence de la nature de l'alcool

Pour comparer la réactivité des alcools avec la cellulose, nous avons fixé la température à 300°C et l'influence du temps de réaction a été étudiée.

Tous les isomères du butanol ont été testés : les deux alcools primaires que sont le *n*-butanol et l'*iso*-butanol, le *sec*-butanol qui est un alcool secondaire et le *tert*-butanol qui un alcool tertiaire (Tableau 10).

Tableau 10 : Comparaison de la réactivité des isomères de butanol (500mg de cellulose, 20g d'alcool, 300°C, 1h).

Entrée	Solvant	Après 60 min		Après 120 min	
		Pression (bar)	Liquéfaction (%)	Pression (bar)	Liquéfaction (%)
1	<i>n</i> -BuOH	50	73	48	82
2	<i>iso</i> -BuOH	52	70	52	80
3	<i>sec</i> -BuOH	60	70	61	72
4	<i>tert</i> -BuOH	124	60	146	66

La mesure de la pression dans le réacteur ne montre aucune différence notable au cours du temps pour les alcools primaires et secondaire (Tableau 10, Entrées 1-3), à la différence du *tert*-butanol. On remarque que l'alcool tertiaire liquéfie moins efficacement la cellulose par rapport aux autres isomères et engendre une pression dans le réacteur bien plus importante (Tableau 10, Entrée 4) même après un temps de réaction très court ne dépassant pas la minute (données non présentées ici).

En fin de réaction, 50% de la masse de *tert*-butanol initiale a été gazéifiée et une seconde phase composée majoritairement d'eau a été formée. Une analyse par chromatographie en phase gazeuse du gaz formé a permis d'identifier majoritairement la présence d'*iso*-butène parmi

d'autres gaz. La pression de vapeur saturante des isomères de butène issus de la déshydratation monomoléculaire du *tert*-butanol étant de seulement quelques bars, la forte pression observée en fin de réaction à T ambiante est probablement due à la formation d'espèces gazeuses plus petites issues du crackage du butène, voire plutôt d'oligomères du butène.

Le *tert*-butanol n'est donc pas stable à haute température, et à tendance à se déshydrater de

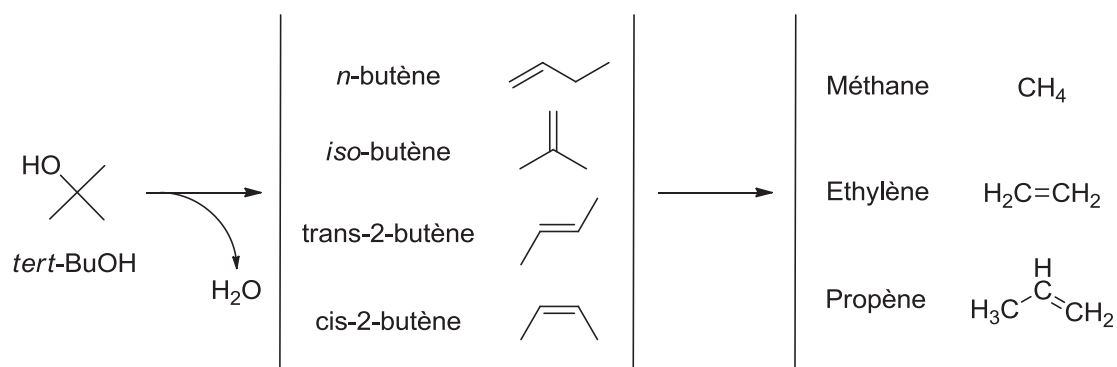


Figure 27: Produits théoriques de la déshydratation du *tert*-BuOH.

manière très importante en oléfine causant la formation d'eau (Figure 27). Ce comportement est susceptible de poser problème lors de son utilisation dans la conversion de la cellulose en lévulinate de *tert*-butyle.

Il semblerait donc que la température de réaction soit finalement le paramètre ayant le plus d'impact sur la réactivité de la cellulose. Plus la température est élevée, plus la liquéfaction de la cellulose est importante. La ramification de l'alcool influence légèrement la réactivité de la cellulose mais engendre de nombreuses réactions secondaires dans le cas du *tert*-butanol. Au contraire, le volume d'alcool, la pression et l'état du solvant n'influence quasiment pas la liquéfaction de la cellulose dans les conditions étudiées.

IV. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de constater l'efficacité des isomères de butanol pour liquéfier la cellulose sans l'utilisation d'un catalyseur. L'état du solvant du butanol ne s'est pas montré être un paramètre prépondérant dans les conditions étudiées, contrairement à la température. Les résultats précédents ont permis de démontrer qu'une température élevée était la clef pour liquéfier de manière importante la cellulose. Dans ces conditions, la cellulose cristallisée est convertie en cellulose amorphe qui n'est pas entièrement liquéfiée d'après l'analyse DRX. La cellulose transformée est convertie en chaînes glucosiques solubles indétectables par chromatographie. Comme le montre l'apparition de nouveaux pics par analyse RMN du solide

recupéré en fin de réaction, une partie de ces oligomères se réarrangent pour former des humines particulièrement résistantes aux conditions de réactions.

Dans ces conditions, la nature de l'alcool n'influence pas sa réactivité et une liquéfaction importante de la cellulose a été obtenue dans chacun des solvants comme le confirme l'analyse structurale. Cependant, dans le *tert*-butanol, une déshydratation importante du solvant a été observée engendrant une importante montée en pression et une diminution importante du volume de réaction, ce qui pourrait se révéler problématique pour la suite de l'étude.

Malgré la liquéfaction élevée de la cellulose, aucun produit d'intérêt n'a pu être observé. C'est pourquoi, les prochaines parties présentent la réactivité en présence de catalyseur homogène pour l'alcoololyse de la cellulose dans l'objectif de former les esters lévuliniques.

CHAPITRE 4 – Synthèse des lévulinates de butyle directement à partir de la cellulose en présence de H_2SO_4

I. Introduction

Comme il a été présenté dans la partie état de l'art de ce manuscrit, l'acide sulfurique est un catalyseur qui s'est déjà montré efficace pour produire les esters lévuliniques directement à partir de la cellulose. Son utilisation a permis à Garves d'obtenir les premiers rendements intéressants en lévulinate de butyle directement à partir de la cellulose⁸⁸. Encore très récemment, de nombreuses études traitant du sujet continuent à employer ce catalyseur pour cette application¹¹¹⁻¹¹². Cette partie va donc avoir pour objectif d'étudier en profondeur la synthèse des lévulinates de butyle en présence de H_2SO_4 . Elle comprend en particulier une étude de comparaison sur la réactivité des isomères du butanol.

II. Etude détaillée des paramètres influents

1. Etude de la concentration de H_2SO_4

Les conditions expérimentales utilisées pour la liquéfaction non catalytique de la cellulose ont été conservées tout en ajoutant de l'acide sulfurique. Diverses concentrations d'acide sulfurique ont été utilisées dans le but d'améliorer le rendement en ester lévulinique. Le cas de l'obtention de l'*iso*-butyle et du *sec*-butyle lévulinate est présenté ci-dessous (Figure 28).

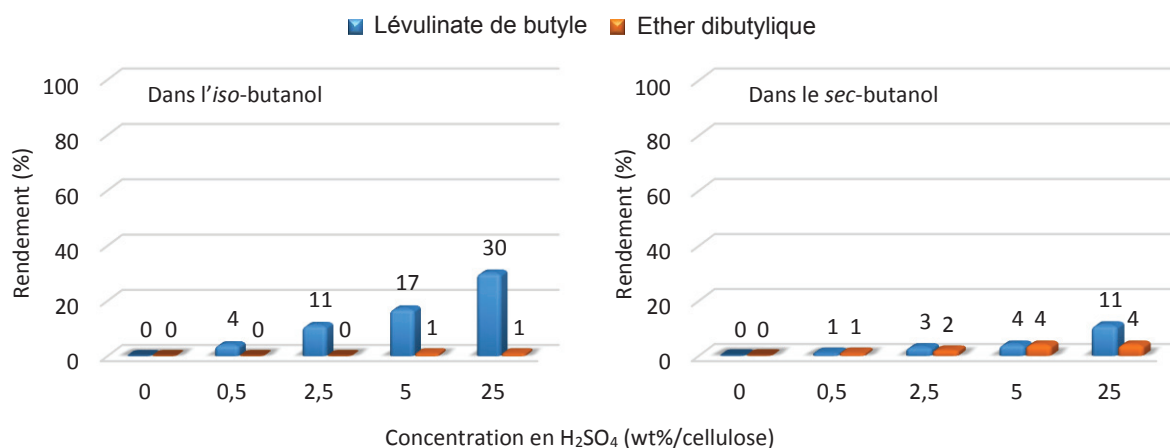


Figure 28: Variation de la concentration en acide sulfurique (500mg de cellulose à 300°C, 1h).

La Figure 28 représente les rendements des produits que nous avons pu identifier par GC-FID et GC-MS (lévulinates de butyle + éther dibutylique). On remarque comme attendu que pour les deux alcools l'ester correspondant est obtenu avec respectivement des rendements de 30%

et 11%. L'acide sulfurique a aussi pour effet de dépolymériser plus efficacement la cellulose par rapport au cas du chapitre précédent. Au lieu de seulement liquéfier la cellulose en oligomères glucosiques, ces chaînes solubles sont dépolymérisées jusqu'à leur conversion en ester. On peut constater pour les deux alcools, que plus la concentration en acide augmente et plus le rendement en ester est important (Figure 28). Cette concentration n'a pas été augmentée au-dessus de 25wt% car nous pensons qu'il s'agit d'une limite acceptable. Contrairement au chapitre précédent où l'on avait pu conclure que la classe de l'alcool n'avait aucun impact sur leur capacité à liquéfier la cellulose, il semblerait au vu de ces résultats que ce ne soit pas le cas pour leur capacité à former l'ester. Leur réactivité est aussi différente en ce qui concerne l'obtention de l'éther formé par la déshydratation des alcools. Il est à noter que ce produit secondaire n'était pas observé lors des tests de liquéfaction de la cellulose sans catalyseur.

2. Déshydratation des alcools

La déshydratation des alcools en tant que solvant est mentionnée dans la littérature comme un problème récurrent aux réactions d'estérification de dérivés de la biomasse. Que ce soit dans le méthanol^{85, 90, 113, 114} ou l'éthanol^{42, 95} dans des conditions nécessaires à la dépolymérisation de la biomasse, des pertes en alcool pouvant atteindre 60wt% ont été observées. Ces pertes sont issues de la dégradation du solvant en produits secondaires, généralement des éthers ou des oléfines. Ici, cette déshydratation a été étudiée pour les isomères de butanol.

Tableau 11: Etude de déshydratation des isomères de butanol (25wt% d' H_2SO_4 , 20g d'alcool, 300°C, 1h).

Alcool	Quantité de solvant perdue (wt%)	Rendement molaire en éther dibutylique (%)
<i>n</i> -BuOH	8	33
<i>iso</i> -BuOH	6	3
<i>sec</i> -BuOH	21	15
<i>tert</i> -BuOH	60	0

La quantité de solvant perdue correspond à la différence entre la masse avant et après réaction. Les résultats obtenus montrent que le *tert*-butanol réagit de manière importante avec l'acide sulfurique. Le fait que la déshydratation de l'alcool tertiaire du butanol ne produise pas d'éther dibutylique et engendre une perte de masse aussi importante s'explique simplement par la déshydratation directe de l'alcool en oléfine. D'après l'analyse de la phase gazeuse récupérée, il s'agit majoritairement d'*iso*-butène comme pour la déshydratation du *tert*-butanol non catalytique (Figure 25). Cette déshydratation importante implique la formation d'eau en grande quantité. Les 40wt% de solvant restant sont composés de deux phases : 65% d'eau et 35% de

composés organiques dont le *tert*-butanol fait minoritairement partie. Ce dernier est donc pratiquement totalement converti durant la réaction.

Parmi les autres alcools, le *sec*-butanol a aussi abouti à la formation d'une phase gazeuse oléfinique significative et donc à la formation d'eau, se traduisant également par une perte de masse du solvant mais de manière moins importante que l'alcool tertiaire. C'est pourquoi aucune séparation de phase n'a été observée.

Le *n*-butanol et l'*iso*-butanol présentent une perte en masse relativement négligeable et aucune pression significative due à la formation de gaz n'a été détectée. Leur déshydratation est donc majoritairement intermoléculaire. Le rendement très élevé en éther dibutylique obtenu dans le *n*-butanol peut s'expliquer par l'absence de gêne stérique comparé aux autres alcools

En conclusion, en ajoutant de l'acide sulfurique dans les conditions de liquéfaction de la cellulose déterminées précédemment, la réactivité des alcools en présence d'acide concernant leur déshydratation est cohérente avec celle connue de la littérature¹¹⁵ : *tert*->*sec*->*iso*->*n*-butanol. Cet ordre de réactivité s'explique par le fait que le *tert*-butanol est un alcool tertiaire et de ce fait forme un carbocation tertiaire en cas de protonation et perte de son groupement hydroxyle. Un carbocation tertiaire est plus stable qu'un carbocation secondaire et encore plus stable qu'un carbocation primaire de par l'effet inductif donneur de ses groupements alkyles. La déshydratation des autres isomères du butanol est donc thermodynamiquement moins facile ce qui se traduit pour l'alcool par une meilleure stabilité face à de fortes températures et des conditions acides. A l'inverse, les autres alcools sont plus acides que le *tert*-butanol ce qui peut favoriser l'alcoolyse de la cellulose.

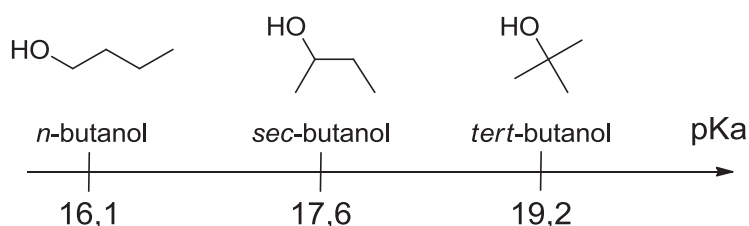


Figure 29: Acidité des isomères de butanol¹¹⁶.

3. Comparaison de la réactivité des alcools à 300°C.

Le *sec*-butanol et le *tert*-butanol en tant que respectivement alcool secondaire et tertiaire du butanol se déshydratent plus facilement que les alcools primaires en oléfine. Cependant, le *n*-butanol se déshydrate aussi de manière importante en se transformant très favorablement en

éther dibutylique (Figure 30). La formation d'eau engendrée peut laisser supposer que cette déshydratation est néfaste pour la formation de l'ester.

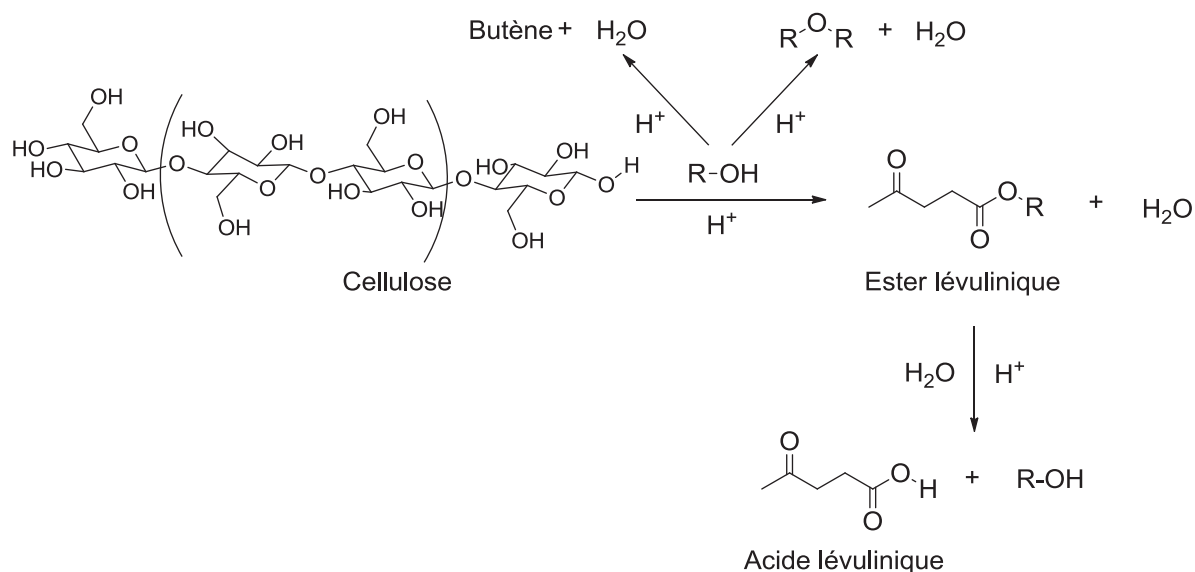


Figure 30: Formation d'eau susceptible de réagir avec l'ester.

Le Tableau 12 présente les rendements en lévulinate de *n*-butyle et en éther dibutylique à différents temps de réaction et différentes concentrations d'acide sulfurique.

Tableau 12: Synthèse du lévulinate de *n*-butyle (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 25wt% d' H_2SO_4 , 300°C, 1h).

Quantité d'acide sulfurique (wt%)	Temps (min)	(%)		
		Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle	Rendement en éther dibutylique	Liquéfaction de la cellulose
5	1	21	10	82
	60	21	10	79
	120	21	10	78
25	1	35	39	82
	60	32	38	84
	120	31	40	82

Modifier le temps de réaction ne permet pas de modifier le rendement en ester ou en éther. Par contre diminuer la quantité de catalyseur permet de diminuer la formation de ces deux espèces. Contrairement à ce qu'on pouvait attendre, les rendements en ester obtenus dans le *n*-butanol (Tableau 12) sont aussi élevés que ceux obtenus dans l'*iso*-butanol (Figure 28) malgré la quantité importante d'eau formée dans le *n*-butanol issue de la déshydratation de 40% de son volume. Cela signifierait que la concentration reste relativement faible pour éviter l'hydrolyse significative de l'ester. Cette déshydratation entraîne la formation de 5wt% (1g) d'eau par rapport à la masse de *n*-butanol initiale (200wt% par rapport à la cellulose). Cette quantité d'eau

est similaire à celle formée dans le *sec*-butanol mais inférieure à celle obtenue dans le *tert*-butanol avec respectivement 7wt% et 23wt% d'eau. La similitude de quantité d'eau formée dans le *n*-butanol et le *sec*-butanol ne se reflète en rien sur la grande différence de rendement en lévulinate de *n*- et *sec*-butyle. Il semble donc que le rendement en ester dépende essentiellement de la classe de l'alcool.

La Figure 31 montre effectivement que les isomères primaires du butanol sont plus aptes à former l'ester correspondant que l'alcool secondaire et tertiaire. Dans le cas de l'alcool tertiaire, l'ester est observé seulement sous forme de trace. La forte acidité de l'acide sulfurique et la température élevée de réaction engendre une déshydratation pratiquement totale du *tert*-butanol. C'est pourquoi, la littérature ne montre pas d'exemple d'estérification avec du *tert*-butanol par catalyse acide.

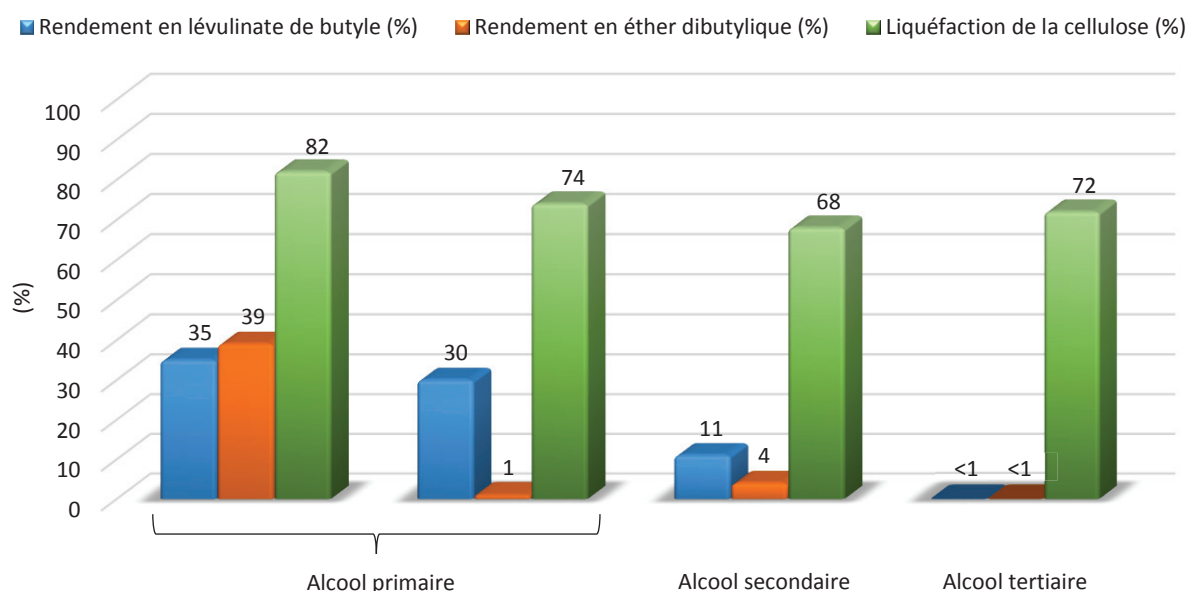


Figure 31: Comparaison de la réactivité des alcools à 300°C (500mg de cellulose, 20g d'alcool, 25wt% d' H_2SO_4 , 30min).

Pour obtenir le lévulinate de *tert*-butyle, il est nécessaire d'employer d'autres méthodes plus complexes comme par exemple l'estérification de Steglich qui utilise le dicyclohexylcarbodiimide comme agent de couplage et le 4-diméthylaminopyridine comme catalyseur¹⁰⁹. Cette réaction peut être réalisée à température ambiante et ainsi permettre d'empêcher la déshydratation du *tert*-butanol. La réaction repose sur la formation d'un intermédiaire de réaction entre le dicyclohexylcarbodiimide et l'acide lévulinique et s'apparente à un anhydride d'acide très réactif (Figure 32). De plus, les amines étant plus nucléophiles que les alcools, cela permet l'attaque nucléophile du 4-diméthylaminopyridine sur le carbonyle de l'acide dans des conditions particulièrement douces. L'estérification de Steglich

a ainsi été réalisée pour obtenir avec succès le lévulinate de *tert*-butyle¹⁰⁹.

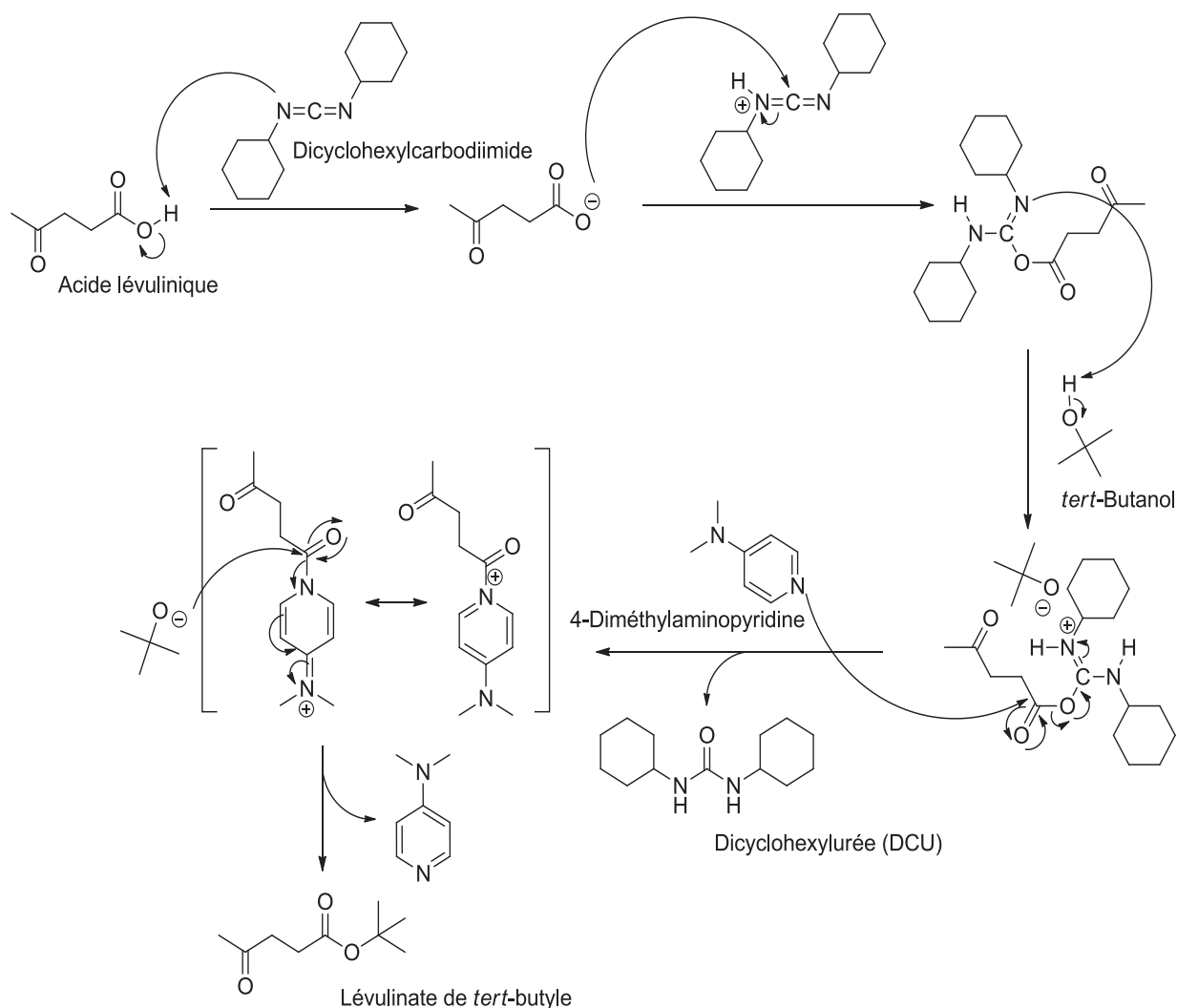


Figure 32: Estérification de Steglich (mécanisme selon Gilles et al¹¹⁷).

Dans le cas du *n*-butanol, bien que le rendement en ester soit le même que dans l'*iso*-butanol, il est tout de même possible que l'eau formée soit préjudiciable pour la réaction, tout comme les 40% d'alcool déshydraté ne pouvant participer à l'alcoololyse de la cellulose. C'est pourquoi la température de réaction a été diminuée jusqu'à 200°C ce qui a permis de diviser par deux la quantité d'éther formée mais aussi d'augmenter le rendement en ester jusqu'à 50% avec seulement un temps de réaction de 30min (Tableau 13, Entrée 2). L'apport d'acide sulfurique a permis de conserver une liquéfaction de la cellulose pratiquement totale. Il est intéressant de noter que diminuer de seulement 20°C la température inhibe de manière importante la formation des esters (Tableau 13, Entrée 1).

Ces paramètres de réaction ainsi adaptés ont ensuite été utilisés avec les autres isomères pour étudier leur différence de réactivité.

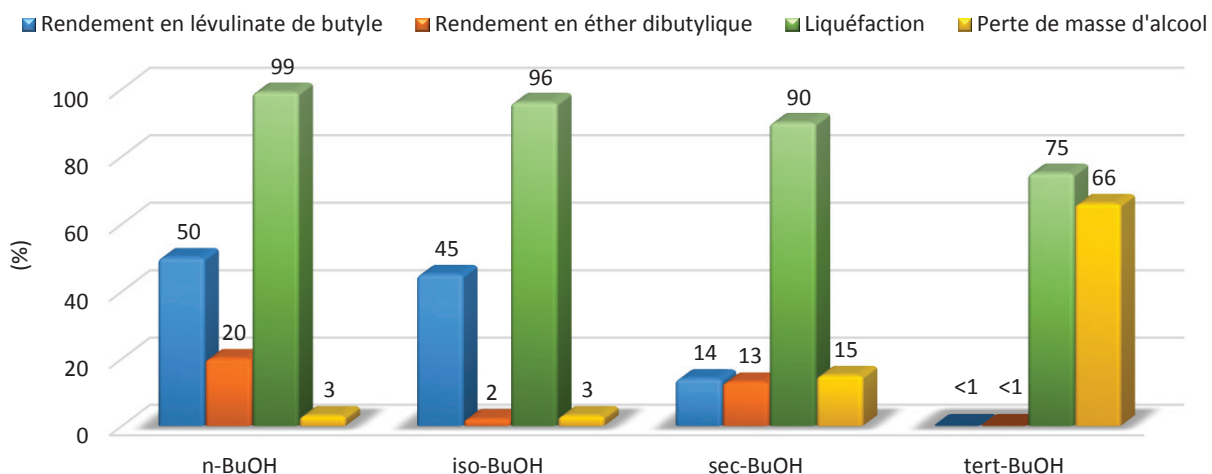
Tableau 13: Variation de la température pour la synthèse du lévulinate de *n*-butyle (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 25wt% d' H_2SO_4).

Entrée	Température (°C)	Rendement (%)			
		Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyl (30 min)	Rendement en éther dibutylique	Liquéfaction de la cellulose	liquéfaction de la cellulose sans catalyseur
1	180	26	9	99	2
2	200	50	20	97	2
3	250	36	30	96	6
4	300	37	40	99	73

4. Comparaison de la réactivité des alcools à 200°C

La diminution de la température a permis d'augmenter les rendements de conversion de la cellulose en esters sauf dans le *tert*-butanol (Figure 33).

Le rendement le plus haut de 50% en ester a été obtenu dans les alcools primaires et en particulier dans le *n*-butanol. L'acidité des alcools primaires étant plus importante que les autres isomères, leur proton est plus labile et l'oxygène plus nucléophile. Ces espèces vont ainsi réagir en réalisant une addition nucléophile sur l'oxonium formé par la protonation de la cellulose pour former l'alkyle de glucopyranose (Figure 34)¹⁰¹.

Figure 33: Comparaison de la réactivité des alcools (500mg de cellulose, 20g de butanol, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C, 30min).

Néanmoins, aucune amélioration du rendement en lévulinate de *tert*-butyle n'a été détectée. La perte en masse du solvant comme décrite précédemment, est la conséquence de la déshydratation de l'alcool en oléfine et se traduit aussi par une perte importante du volume de solvant. Lors de la réaction, la cellulose n'est donc pas entièrement liquéfiée ce qui entraîne sa

dégradation et explique sa liquéfaction plus faible que dans les autres alcools.

En fin de réaction, le *tert*-butanol majoritairement déshydraté n'est présent qu'en faible quantité, typiquement un rapport massique butanol/eau de 1/9. En de telle proportion, l'eau inhibe bien évidemment la formation de l'ester. Même si dans les autres alcools, la quantité d'eau présente semble négligeable devant la quantité d'alcool, une étude complète sur l'effet que peut avoir l'eau sur la réaction a été réalisée pour tenter d'améliorer les rendements en ester.

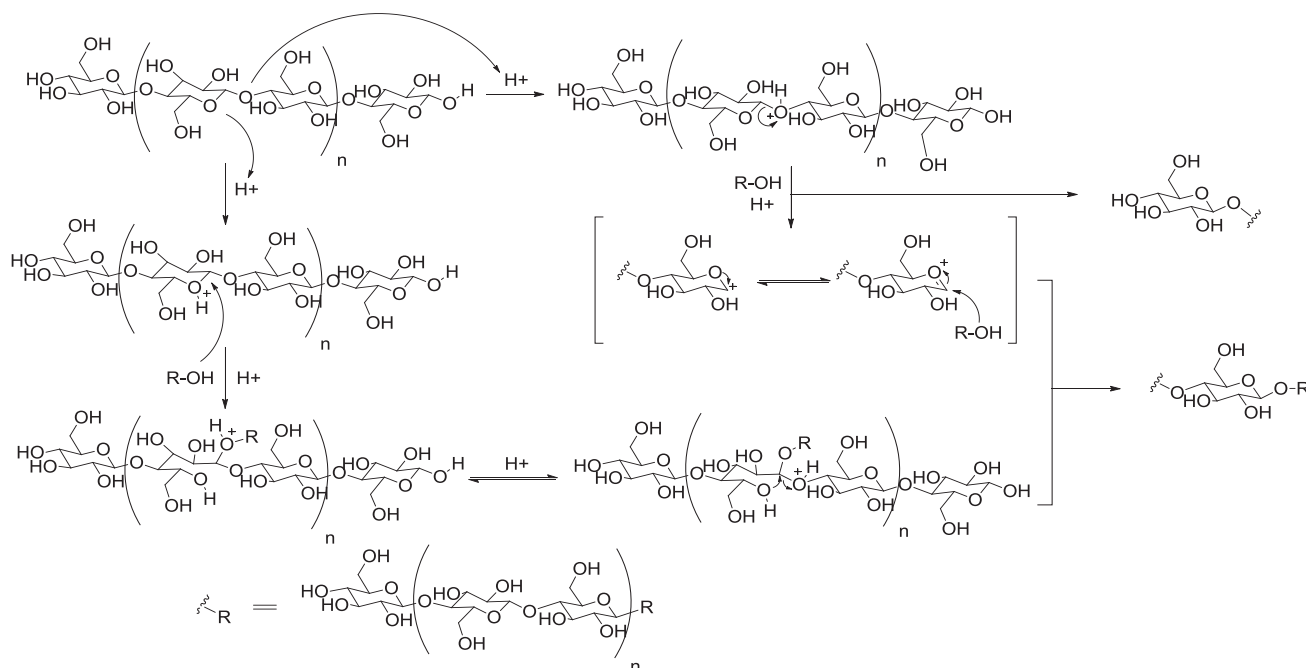


Figure 34: Alcoolyse de la cellulose (mécanisme selon Pierson et al^[61]).

5. Etude de la quantité d'eau

Dans le cas du *tert*-butanol, la déshydratation de l'alcool est trop rapide et forme de trop grande quantité d'eau pour pouvoir être régulée et contrôlée. Comme précisé précédemment, de l'eau est aussi formée lors de l'utilisation des autres isomères et particulièrement dans le *n*-butanol et le *sec*-butanol avec la formation importante d'éther, mais aussi lors de la réaction d'estérification elle-même. Pour étudier l'effet que peut avoir l'eau sur la réaction, différentes quantités d'eau ont été introduites dans le réacteur avec les autres réactifs (Figure 35).

Lors de la synthèse du lévulinate de *n*-butyle à 200°C et après 30min de réaction, 2,5wt% d'eau (par rapport à la masse initiale de solvant) sont formés par déshydratation de l'alcool. Dans le cas des alcools primaires, ajouter de petites quantités d'eau (0 à 10 wt%) a pour effet d'augmenter légèrement le rendement en esters jusqu'à 56% (Figure 35). Dans l'étude sur la conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle, notre groupe de recherche avait pu aussi observer l'effet bénéfique de la présence d'eau sur la réaction. En effet, un mélange

eau/méthanol 10/90 wt% avait permis d'augmenter la liquéfaction de la cellulose et le rendement en ester⁹⁹. Durant la réaction, l'eau semble aider à dépolymériser la cellulose, améliorant les rendements qui sont obtenus à partir des alcools primaires. Mais si l'ajout d'eau

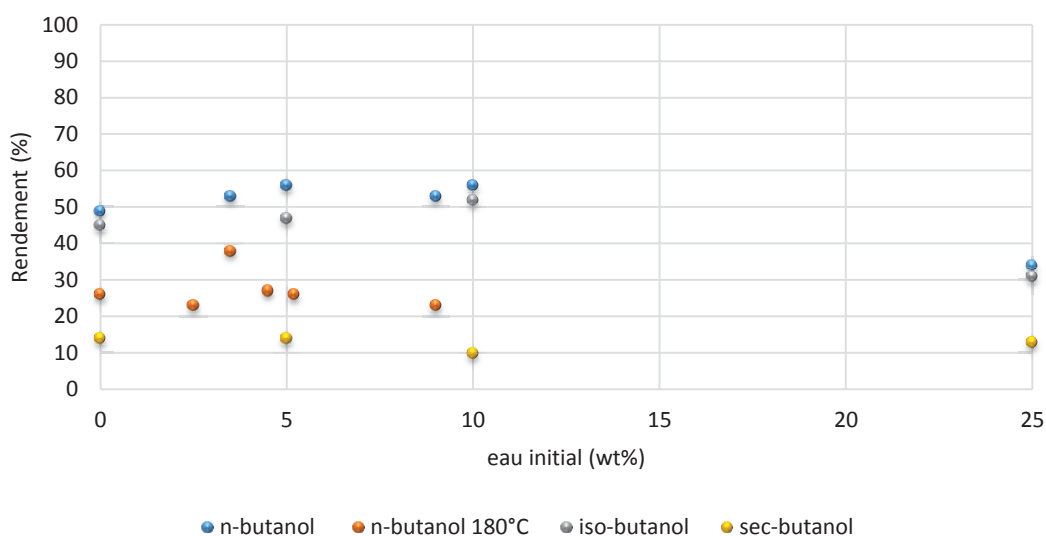


Figure 35: Etude de l'effet de l'eau sur la conversion de la cellulose en esters (500mg de cellulose, 20g de solvant, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C, 30min).

dépasse 10wt%, elle peut alors hydrolyser de manière excessive l'ester faisant chuter son rendement (Figure 35).

Des tests ont été effectués sur la stabilité du lévulinate de *n*-butyle. Une quantité connue d'ester a été solubilisée dans un mélange *n*-butanol/eau avec une concentration de 10wt% en eau et avec la même quantité d'acide sulfurique que les tests précédents. Il en est ressorti que 13% de l'ester de départ ont été hydrolysés en acide lévulinique. Il est donc très difficile de trouver la bonne balance entre les effets négatifs et les effets positifs qu'apporte l'eau sur la conversion de la cellulose en esters lévuliniques

L'eau semble participer activement à la dépolymérisation de la cellulose et cet effet est encore plus marqué dans le *n*-butanol à 180°C. Sans ajout d'eau, une liquéfaction pratiquement totale de la cellulose a été mesurée, mais au vu de l'absence de produit détecté par GC-MS, on peut en déduire que la cellulose était seulement dépolymérisée de manière partielle en espèces solubles. Ici, en ajoutant 3,5wt% d'eau, une forte augmentation du rendement en lévulinate de *n*-butyle de 26 à 38 % a été observée. Ce qui montre bien l'action de l'eau sur la dépolymérisation plus avancée de la cellulose. Comme à 200°C, ajouter une certaine quantité d'eau permet d'augmenter le rendement en ester mais augmenter d'avantage la concentration en eau semble déplacer l'équilibre de la réaction vers l'hydrolyse de l'ester.

Dans le cas du *sec*-butanol, aucune augmentation du rendement en ester n'est observée malgré la liquéfaction pratiquement totale de la cellulose. La chute du rendement notée pour les alcools primaires en augmentant trop fortement la quantité d'eau dans le milieu n'est pas non plus observée. La raison vient de l'importante quantité d'eau formée durant la réaction. En effet, alors que la concentration en eau dans les alcools primaires change assez peu au cours de la réaction, la concentration en eau finale dans le *sec*-butanol est plus de deux fois supérieure à la concentration initiale (Figure 36) en raison de la déshydratation importante de l'alcool en éther et en oléfine. La quantité réelle d'eau est calculée en sachant qu'une mole d'eau est formée en même temps qu'une mole d'éther ou une mole d'oléfine et que la cellulose et l'alcool sont

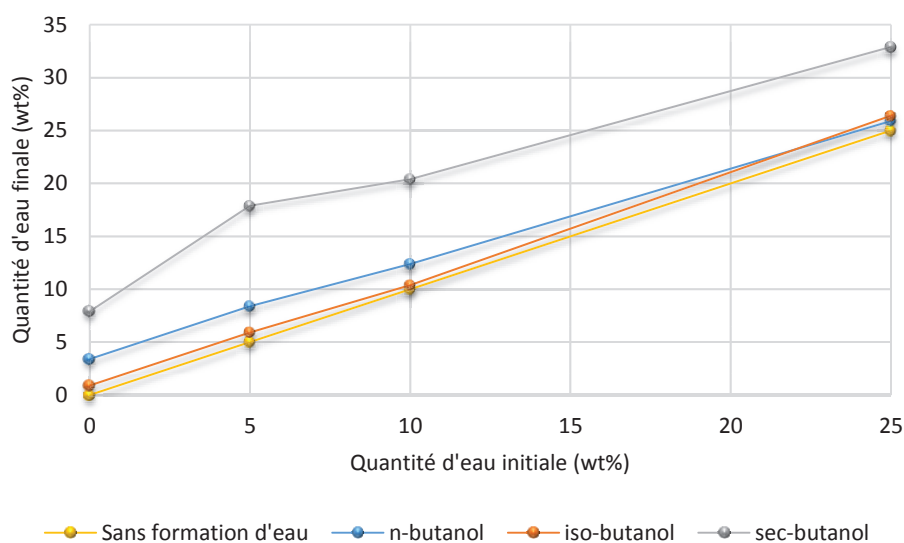


Figure 36: Variation de la quantité d'eau dans les alcools avant et après réaction (500mg de cellulose, 20g de butanol/eau, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C, 30min.).

composés respectivement de 4wt% et 0,5wt% d'eau. La quantité de gaz formé est évaluée en fonction de la différence de masse du solvant en fin de réaction.

La différence entre les quantités d'eau initiales et finales calculées nous permet de comparer la formation d'eau dans les alcools (Figure 36). La Figure ci-dessus nous montre bien la faible quantité d'eau formée dans les alcools primaires et particulièrement dans l'*iso*-butanol. Au contraire, dans le *sec*-butanol une importante formation in-situ d'eau est toujours observée quelle que soit la concentration en eau présente initialement. On constate ainsi que c'est bien dans le *sec*-butanol que la formation d'eau est la plus importante.

Dans le *sec*-butanol, l'eau formée est déjà proche de la limite de 10wt% qui est la quantité d'eau à laquelle une baisse du rendement en ester a été détectée dans les alcools primaires (Figure 35). Or cette concentration en eau est la plus faible atteinte dans cet alcool. Il n'a donc pas été

possible dans le *sec*-butanol de descendre à des concentrations où l'éventuelle baisse de rendement représentant le déplacement de l'équilibre de la réaction vers la formation de l'acide lévulinique n'a pas encore eu lieu. C'est pourquoi, aucune baisse de rendement n'est observable dans l'alcool secondaire. Cela peut permettre ainsi d'expliquer en partie les rendements plus faibles en lévulinate de *sec*-butyle.

L'eau formée durant la synthèse du lévulinate de *n*-butyle à 200°C en 30min qui équivaut à environ 2,5wt% de l'alcool, est inférieure à la limite de 10wt% où l'ester commence à significativement s'hydrolyser. De plus, il a été observé que l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel en dessous de cette limite de 10wt% a un rôle positif sur la réaction et permet entre autre d'aider à l'alcoololyse de la cellulose. L'eau formée dans les alcools primaires à 200°C en 30min n'inhibe donc en rien la formation de l'ester.

6. Pré-liquéfaction

Contrôler la dépolymérisation de la cellulose est un autre moyen susceptible d'améliorer les rendements en ester autrement que par l'ajout d'eau. Avec les essais sur l'étude de la réactivité de la cellulose avec les isomères de butanol à haute température, il a été possible de liquéfier la cellulose efficacement sans utilisation d'eau ou de catalyseur. Nous avons donc réalisé une première étape de dépolymérisation non catalytique de la cellulose dans le *n*-butanol dans les conditions décrites précédemment (300°C). Puis nous avons poursuivi avec une seconde étape catalysée par l'acide sulfurique ayant pour but de compléter la dépolymérisation et de permettre ensuite la formation du lévulinate de *n*-butyle.

Tableau 14: Synthèse du lévulinate de *n*-butyle en deux étapes (500mg de cellulose, 20g de *n*-Butanol, 300°C, 1h; phase liquide récupérée par filtration et mélangée à 25wt% d' H_2SO_4 , 30min).

Entrée	Liquéfaction de la cellulose après la 1 ^{ère} étape (%)	Température de la 2 ^{sd} étape (°C)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)		Rendement en éther dibutylique avec pré-liquéfaction (%)
			Sans pré-liquéfaction (%)	Avec pré-liquéfaction (%)	
1	84	160	0	0	1
2	81	180	26	4	8
3	99	200	50	6	14

Les rendements en lévulinate de *n*-butyle obtenus en deux étapes sont particulièrement faibles contrairement à ceux obtenus sans pré-liquéfaction (Tableau 14). Aucun produit secondaire n'a pu être identifié à l'aide des différentes techniques d'analyse (GC-FID, GC-MS, HPLC) ainsi qu'aucun produit solide. Lors des premières utilisations de l'acide sulfurique, il a pourtant été possible d'obtenir les esters lévuliniques à 300°C (Figure 31), bien qu'avec des rendements

moins importants que ceux obtenus à 200°C (Figure 33). La cellulose pouvant être convertie en ester à 300°C, cela suggère que lors de l'étape de pré-liquéfaction sans catalyseur, la cellulose liquéfiée subie une modification la rendant très faiblement réactive à l'acide sulfurique lors de la seconde étape. Cette modification à haute température serait en compétition avec l'estérification de la cellulose liquéfiée en présence d'un catalyseur acide puisque il est possible d'obtenir les d'esters dans ces conditions à 300°C. Mais sans ajout d'acide sulfurique, lors de l'étape de pré-liquéfaction, ce réarrangement de la cellulose liquéfiée n'est alors plus en compétition avec sa conversion en ester. L'étape de pré-liquéfaction a donc seulement pour effet de liquéfier la cellulose en espèces solubles, inertes à l'action de H_2SO_4 et empêchant la formation de molécules légères.

7. Mélanges de solvants

Dans le but de mieux comprendre la différence de réactivité entre les alcools et notamment les faibles rendements obtenus en lévulinate de *sec*-butyle, des hypothèses ont été émises. Il a été supposé précédemment que la raison était une conversion de la cellulose plus lente dans l'alcool secondaire que dans les alcools primaires en raison d'effets stéréoélectroniques. Mais même en augmentant le temps de réaction de la cellulose dans les alcools purs, on remarque que les rendements en ester n'augmentent pas (Figure 37). La cellulose s'est rapidement liquéfiée mais elle semble se transformer en partie en une espèce non convertissable en lévulinate de butyle.

Il a été démontré précédemment que l'eau pouvait aussi être responsable d'un déplacement de l'équilibre de réaction. Pour étayer ces hypothèses, la cellulose a été mise en contact avec des mélanges d'alcools (Tableau 15).

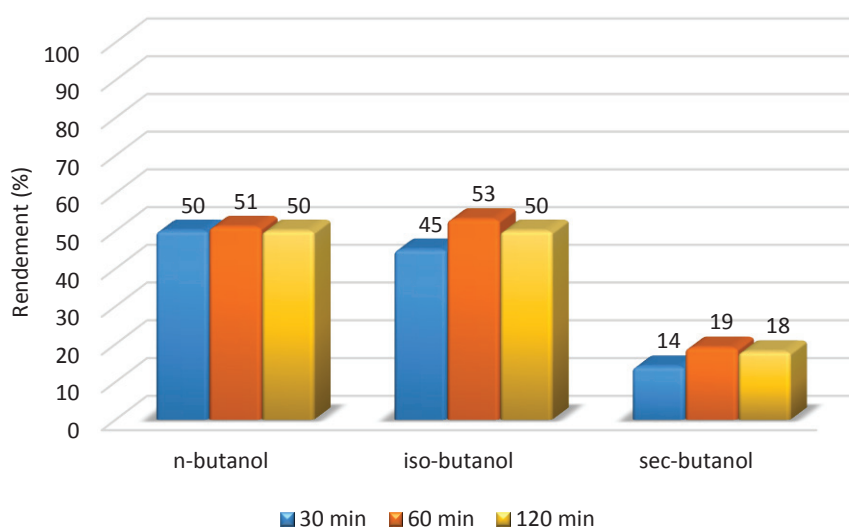


Figure 37: Augmentation du temps de réaction (500mg de cellulose, 20g de butanol, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C).

Mélanger le *n*-butanol et l'*iso*-butanol qui sont tous les deux des alcools primaires donne lieu à un partage équitable de la réactivité de la cellulose et forme au total la même quantité d'esters que lors de leurs utilisations isolées (ester n°1 + ester n°2 \approx 50%) (Tableau 15, Entrée 1).

Tableau 15: Mélanges d'alcools (500mg de cellulose, 20g de butanol, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C, 30min).

Entrée	Solvant (50/50)		Rendement en lévulinate de butyle n°1 (%)	Rendement en lévulinate de butyle n°2 (%)	Liquéfaction de la cellulose (%)
	N°1	N°2			
1	<i>n</i> -BuOH	<i>i</i> -BuOH	22	25	95
2	<i>i</i> -BuOH	<i>s</i> -BuOH	25	5	95
3	<i>n</i> -BuOH	<i>s</i> -BuOH	28	6	99

D'un autre côté, on constate que mélanger un de ces alcools primaires avec le *sec*-butanol ne permet pas d'obtenir la même quantité d'ester final (ester n°1 + ester n°2) que celle obtenue en mélangeant les deux alcools primaires (Tableau 15, Entrées 2-3). S'il s'agissait d'une compétition de réactivité entre les deux alcools, le rendement total en lévulinate devrait rester inchangé (ester n°1 + ester n°2 \approx 50%). Le rapport de vitesse de formation des deux esters reste donc inchangé. La formation d'eau ne peut pas non plus expliquer cette diminution de rendement car la quantité d'eau formée de 3wt% par rapport à la masse de solvant totale est bien en dessous de la limite de 10wt% déterminée précédemment pour les alcools primaires (Figure 35). Il s'agit de la limite où la quantité d'eau dans le milieu est suffisamment importante pour convertir de manière significative l'ester lévulinique en acide lévulinique. L'eau présente dans le milieu n'est donc pas en quantité suffisante pour affecter significativement le rendement en lévulinate d'*iso*- et *n*-butyle.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que même si le rendement total en ester a diminué (ester n°1 + ester n°2 < 50%) (Tableau 15, Entrées 2-3), utiliser 50vol% d'un alcool permet d'obtenir environ 50% du rendement en ester obtenu dans cet alcool pur. En effet, un mélange 50/50 de *n*/*sec* butanol, nous permet d'obtenir 28% de rendement en lévulinate de *n*-butyle ($50\%/2 \approx 28\%$) et 6% de rendement en lévulinate de *sec*-butyle ($14\%/2 \approx 6\%$). On suppose donc que dans un mélange alcool primaire/secondaire, la cellulose liquéfiée est parfaitement solubilisée et qu'elle se retrouve sous la forme d'espèces inconnues à 50wt% dans le *n*-butanol et à 50wt% dans le *sec*-butanol. La conversion sélective en ester des 50wt% de cellulose dans l'alcool primaire se déroule aussi efficacement que dans l'alcool pur avec environ la moitié de la cellulose convertie en ester. Par contre lorsqu'il s'agit de la conversion en lévulinate de la cellulose dans l'alcool secondaire, elle est, comme vu précédemment avec la nature des alcools, moins efficace (Figure 38).

Or dans les tests précédents de pré-liquéfaction de la cellulose, il a été mis en évidence un réarrangement de la cellulose liquéfiée neutralisant totalement sa réactivité avec les alcools. Cinquante pourcents de la cellulose convertissable réagissent donc avec l'alcool primaire alors que le reste réagit faiblement avec le *sec*-butanol et se réarrange plus rapidement en une espèce beaucoup moins réactive (Figure 38).

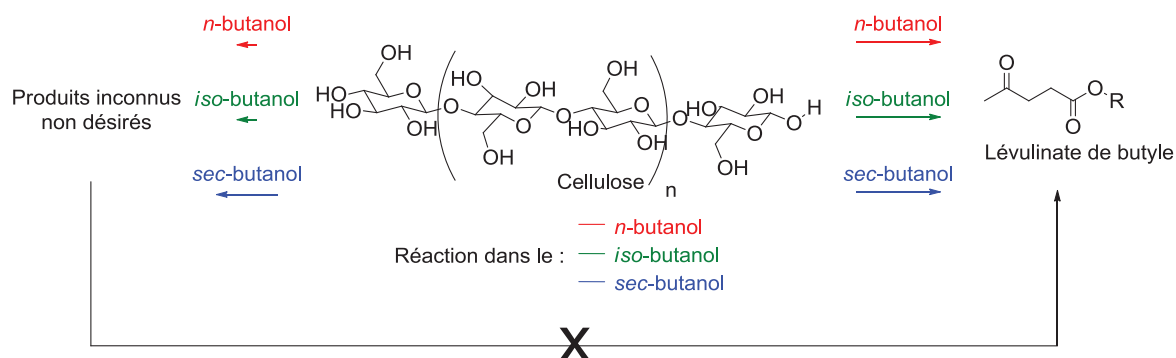


Figure 38: Réactivité de la cellulose dans les alcools purs.

Cela montre bien que dans les alcools primaires purs, la dégradation de la cellulose en parallèle de la formation de l'ester, limite la formation de ce dernier à 50%. Mais dans l'alcool secondaire, la dégradation de la cellulose semble plus rapide, ce qui a pour conséquence un rendement plus faible en lévulinate de *sec*-butyle et dans les mélanges d'alcools primaire/secondaire de diminuer le rendement total en esters (Figure 39).

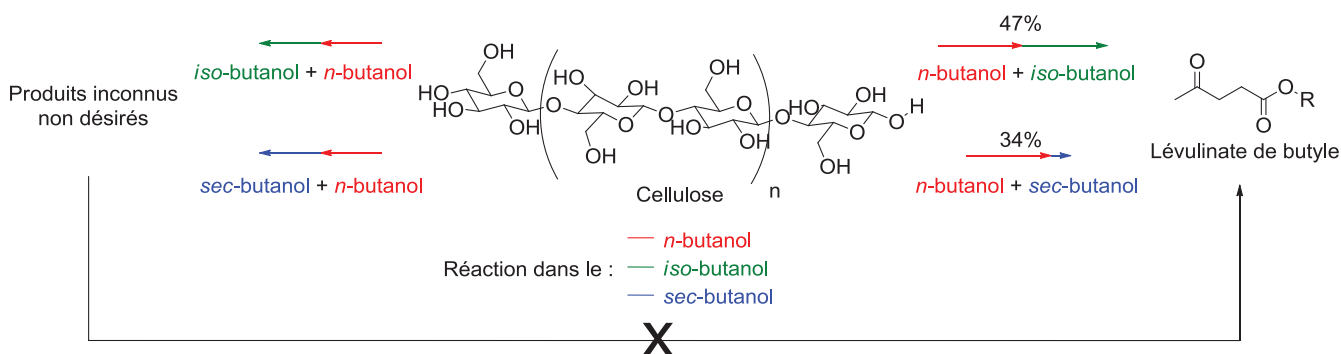


Figure 39: Réactivité de la cellulose dans les mélanges d'alcools.

D'autres essais ont été réalisés pour vérifier cette hypothèse d'une réactivité moindre dans le *sec*-butanol. Le *n*-butanol a été mélangé avec de l'éther dibutylique, solvant inerte par rapport à la cellulose, miscible au butanol et produit durant la réaction.

Plus la proportion en éther augmente et plus le rendement en lévulinate de *n*-butyle diminue (Tableau 16) jusqu'à atteindre pour un mélange 50/50 (Tableau 16, Entrée 3), un rendement similaire en ester que pour les mélanges précédents composés de 50vol% en *n*-butanol. L'alcool étant la seule espèce chimique pouvant réagir avec la cellulose pour former le lévulinate dans

ce mélange, le fait que le rendement soit inférieur au rendement obtenu dans le *n*-butanol pur (50%) montre bien une modification de la cellulose au cours du temps, la rendant moins réactive. Il ne s'agit pas d'une baisse de rendement due à une quantité trop faible d'alcool, des tests ayant démontré que même dans 4g d'alcool, les rendements en esters ne diminuaient pas (Tableau 17).

Tableau 16: Mélange de solvants (500mg de cellulose, 20g de solvant, 25wt% d' H_2SO_4 , 200°C, 30min).

Entrée	Fraction de <i>n</i> -butanol (%)	Fraction d'éther dibutylique (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Liquéfaction (%)
1	20	0	50	99
2	15	5	36	99
3	10	10	31	91
4	0	20	0	86

Cela signifie donc bien que la cellulose en contact avec l'éther dibutylique ne pouvant réagir, se désactive et ne peut donc plus réagir avec le *n*-butanol.

Tableau 17: Variation du volume de *n*-butanol (500mg de cellulose, 25wt% d' H_2SO_4 , 300°C, 30min).

Volume de <i>n</i> -BuOH (g)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)	Liquéfaction de la cellulose (%)
4	40	9	87
8	37	13	97
16	38	7	99
20	37	39	84

III. Conclusion

L'ajout d'acide sulfurique pour catalyser l'alcoololyse de la cellulose permet donc d'obtenir à 300°C les isomères de lévulinate de butyle excepté pour le lévulinate de *tert*-butyle car le *tert*-butanol se déshydrate pratiquement entièrement en oléfine et en eau. La raison étant la réactivité particulière des alcools tertiaires dont le carbocation formé par déshydratation est particulièrement stabilisé. Les autres alcools se déshydratent eux aussi mais de manière moins importante formant ainsi de l'éther dibutylique. Pour former l'ester, il a été observé une réactivité importante dans les alcools primaires, faible dans l'alcool secondaire et pratiquement nulle dans l'alcool tertiaire. Diminuer la température de réaction jusqu'à 200°C permet d'augmenter le rendement en esters excepté dans le *tert*-butanol qui est toujours instable dans ces conditions, tout en diminuant la formation d'éther et d'eau. Dans le cas du *n*-butanol et du *sec*-butanol, on pourrait penser que l'amélioration du rendement est due à la diminution de la

formation d'eau et d'éther mais cela ne permettrait pas d'expliquer l'augmentation du rendement dans l'*iso*-butanol qui ne forme pratiquement pas d'eau. L'explication est en fait une transformation non sélective de la cellulose ou des intermédiaires de réaction conduisant à l'ester. En effet, il a été démontré que dans les alcools autres que le *tert*-butanol, et particulièrement dans le *sec*-butanol, une conversion non contrôlée de la cellulose ou de ses dérivés était en compétition avec la formation de l'ester. Cette conversion non contrôlée de la cellulose forme des espèces solubles dans l'alcool mais non détectables par GC-MS et HPLC et non convertissables en ester même en augmentant le temps de réaction. Une cinétique de réaction plus faible que la conversion non désirée de la cellulose explique la réactivité moins importante dans l'alcool secondaire. La raison pouvant être le caractère nucléophile plus important des alcools primaires favorisant l'alcoolyse désirée.

La présence d'eau dans le milieu n'est préjudiciable à la formation de l'ester qu'à partir d'une certaine concentration. En dessous de celle-ci, elle participe surtout à la dépolymérisation sélective de la cellulose et compense ainsi le fait d'hydrolyser légèrement l'ester en augmentant le rendement de ce dernier.

Il a donc été possible dans cette partie d'obtenir les lévulinate de butanol directement à partir de la cellulose, excepté pour le lévulinate de *tert*-butyle. Une étude complète sur la différence de réactivité des isomères de butanol avec la cellulose a ainsi été réalisée. Mais malgré son efficacité, l'acide sulfurique présente certains inconvénients comme sa forte corrosivité ou sa récupération difficile.

Aucune étude n'a été réalisée sur l'emploi d'un catalyseur solide, alternative à l'acide sulfurique, pour la conversion directe de la cellulose en lévulinate de butyle. Il s'agit donc du travail détaillé dans la prochaine partie.

CHAPITRE 5 – Synthèse des lévulinate de butyle directement à partir de la cellulose par catalyse hétérogène

I. Introduction

Bien que la conversion de la cellulose en lévulinate de butyle a pu être réalisée grâce à l'ajout d'acide sulfurique, notamment pour les alcools primaires, l'utilisation de cet acide présente certains inconvénients et surtout des problèmes de corrosions et sa difficulté à le récupérer. Il est donc envisageable de le remplacer par des catalyseurs solides potentiellement recyclables.

Les premiers travaux traitant de la conversion de la cellulose en esters lévuliniques par catalyse hétérogène datent de seulement quelques années, ce qui montre bien à quel point il s'agit d'un sujet nouveau. Sauf exception ces travaux ont tous pour objectif la synthèse de l'ester méthylique qui est l'ester présentant les plus hauts rendements à partir de la cellulose⁸⁸ ou à partir de ses dérivés¹⁰⁸. Au début de cette étude, aucune utilisation de catalyseur hétérogène pour la conversion de la cellulose en lévulinate de butyle n'avait été reportée alors qu'il s'agit des lévulinate les plus prometteurs en tant qu'additif de carburant³⁰.

L'objectif de cette partie va donc être de tester plusieurs catalyseurs hétérogènes dans le but de directement convertir la cellulose en lévulinate de butyle dans tous les isomères de butanol. Les catalyseurs les plus prometteurs feront l'objet d'une étude approfondie d'activité et de caractérisation.

II. Etude préliminaire et screening de catalyseurs

1. Etude de l'influence de la température sur la conversion de la cellulose

Dans une étude précédente, l'équipe a réussi à convertir directement la cellulose en lévulinate de méthyle jusqu'à atteindre des rendements de 20% en ester avec un catalyseur hétérogène⁹⁹. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec des hétéropolyacides phosphotungstiques de type Keggin sous la forme de sels de césium, plus précisément le $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ et le $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. C'est dans la continuité de ces travaux que les premiers essais présentés ici pour convertir directement la cellulose en lévulinate de butyle par catalyse hétérogène ont été réalisés avec les mêmes catalyseurs tout en utilisant des conditions expérimentales identiques, notamment une température de 300°C.

L'une des raisons pour laquelle l'acide sulfurique est particulièrement adapté à la dépolymérisation de la cellulose est sa forte acidité de Brønsted. C'est aussi l'un de ses inconvénients dans le cas de l'utilisation du *sec*- et *tert*-butanol ou l'acidité du catalyseur déshydrate de manière importante voire complètement l'alcool. Les hétéropolyacides sont justement bien connus de la littérature pour leur forte acidité de Brønsted¹¹⁸ (pour plus de détails sur leur structure, voir en Annexes).

Dans notre étude, nous avons initialement utilisé Cs₂HPW₁₂O₄₀ à 300°C pour catalyser la conversion de la cellulose dans les isomères de butanol pendant 1h. Nous avons ainsi pu observer la déshydratation importante des quatre isomères de butanol. Lors de l'utilisation des alcools primaires, 60wt% de solvant ont été perdus sous forme d'oléfines avec l'apparition d'une phase aqueuse (Tableau 18, Entrées 1-2). Même observation avec les alcools secondaire et tertiaire qui ont été convertis à 75wt% en oléfine (Tableau 18, Entrées 3-4). La totalité des gaz a pu être récupérée et analysée pour confirmer la présence majoritaire des isomères de butène. La déshydratation importante des alcools a causé dans le cas du *tert*-butanol des montées en pression pouvant atteindre 160bars. A noter qu'avec l'utilisation d'un catalyseur solide, pour déterminer la proportion de cellulose liquéfiée on suppose que le catalyseur est stable dans les conditions de réaction. Plus de détails sur la stabilité des catalyseurs sont présentés plus loin dans ce chapitre.

Tableau 18: Comparaison de la réactivité des alcools à 300°C (500mg de cellulose, 20g d'alcool, 20wt% de Cs₂HPW₁₂O₄₀, 300°C, 1h).

Entrée	Alcool	Liquéfaction de la cellulose (%)	Fraction d'alcool converti (wt%)	Rendement en lévulinate de butyle (%)
1	<i>n</i> -butanol	97	61	4
2	<i>iso</i> -butanol	96	51	1
3	<i>sec</i> -butanol	78	73	0
4	<i>tert</i> -butanol	70	75	0

Les rendements en lévulinate de butyle obtenus à 300°C sont très faibles, voire nuls dans le cas du *sec*-butanol et du *tert*-butanol (Tableau 18). Dans ces derniers, une liquéfaction moins importante de la cellulose est observée à cause de la dégradation de la cellulose comme précisée dans la partie précédente.

La température de réaction a donc été diminuée progressivement en observant, comme pour l'utilisation de l'acide sulfurique dans le *n*-butanol, une augmentation du rendement et une baisse de la formation d'éther dibutylique (Tableau 19).

Dans ces conditions de réaction, le lévulinate de *n*-butyle a pu être obtenu avec 12% de rendement à 200°C en 1h, ce qui est du même ordre de grandeur que les résultats en ester reportés dans la littérature avec un catalyseur hétérogène à partir d'autres alcools et de cellulose^{99,75,97}.

Tableau 19. Etude de l'influence de la température (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 40wt% de Cs₂HPW₁₂O₄₀, 1h).

Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
300	4	20
250	11	18
200	12	8
180	8	8

2. Screening de catalyseurs

Avant de chercher à adapter les paramètres de réaction, nous avons testé d'autres catalyseurs pour la conversion de la cellulose d'acidité majoritairement ou exclusivement de type Brønsted afin de comparer leur efficacité.

Tableau 20: Etude de l'activité de plusieurs catalyseurs pour la conversion de la cellulose (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 40wt% de catalyseur, 200°C, 1h).

Entrée	Acidité	Catalyseur	Liquéfaction de la cellulose(%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
1	Brønsted/Lewis	ZrS	87	15	6
2		Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀	12	2	8
3	Brønsted	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	83	4	10
4		Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ *	90	5	15
5		Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	99	12	9

* 80wt% de catalyseur

- D'acidité majoritairement de Brønsted, la zircone sulfatée est un catalyseur comportant aussi quelques sites acides de Lewis¹⁹. Son utilisation permet une dépolymérisation efficace de la cellulose ainsi que d'obtenir significativement le lévulinate de *n*-butyle avec un rendement de 15% (Tableau 20, Entrée 1).
- Les sels de césium présentent uniquement une acidité de Brønsted. Ils permettent de

liquéfier efficacement la cellulose et d'obtenir le produit désiré, excepté pour $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Tableau 20, Entrées 2-5).

Malgré sa réputation d'être peu résistant à la lixiviation^{19, 119, 120} la zircone sulfatée a permis d'obtenir un bon rendement de 15% en lévulinate de *n*-butyle au vu des autres rendements de la littérature pour la conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle^{99,75,97}. Ce catalyseur a donc également été retenu pour la suite de l'étude, au même titre que les sels de césium de l'acide 12-tungstophosphorique.

De par leurs propriétés, les hétéropolyacides démontrent un certain potentiel pour convertir la cellulose en lévulinate et c'est pourquoi une partie du travail a été d'étudier leur réactivité. Ainsi, les catalyseurs $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (Tableau 20, Entrées 3 et 5) permettent une liquéfaction efficace de la cellulose grâce à leurs protons non substitués par le césium. Le catalyseur $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ dont les sites acides de Brønsted ont été majoritairement supprimés par la complète substitution des protons par des cations césium ne peut en effet que très faiblement liquéfier la cellulose sans permettre la formation de l'ester (Tableau 20, Entrée 5). Le catalyseur $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a été décrit dans la littérature pour posséder une acidité de Brønsted plus forte que les autres HPA testés ici¹¹⁸. Cependant c'est avec $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ que les meilleurs rendements de 12% ont été obtenus. Ces rendements plus élevés pouvant s'expliquer par le plus grand équivalent en protons de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, la quantité de $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a été doublée dans un test de conversion de la cellulose : Equilibrer la quantité de protons n'a pas permis d'augmenter le rendement en ester au-dessus de 5% (Tableau 20, Entrée 4). Il s'agirait donc plutôt de la structure particulière du $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ qui permette d'obtenir 12% de lévulinate de *n*-butyle, plutôt que sa densité de protons.

Tableau 21: Comparaison de la catalyse homogène et hétérogène (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 64.10^{-3} mg de H^+ , 200°C, 1h).

Catalyseur	Masse (mg)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$	200	12	9
H_2SO_4	3,5	6	4

Par comparaison avec l'acide sulfurique, la densité des sites acides est beaucoup moins importante. Seulement 3,5mg d'acide sulfurique permettent d'avoir dans le milieu réactionnel autant de protons que 200mg de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. Mais la structure particulière du catalyseur

hétérogène et la force de ses sites acides lui permettent d'obtenir un rendement deux fois plus élevé qu'avec l'acide sulfurique pour une quantité équivalente de protons comme le montre les résultats du Tableau 21.

III. Comparaison de l'activité de la zircone sulfatée et des sels d'hétéropolyacides de césium pour la conversion de la cellulose

1. Influence de certains paramètres de réaction

Au début de cette étude, nous avons analysé l'influence des paramètres de réaction pour la conversion de la cellulose dans le *n*-butanol. A 200°C avec l'utilisation de Cs₂HPW₁₂O₄₀, on constate que diminuer le temps de réaction jusqu'à 30min occasionne une légère baisse de rendement en lévulinate de *n*-butyle jusqu'à 8% (Tableau 22, Entrée 1) alors que le doubler et convertir la cellulose en 2h n'a aucune incidence (Tableau 22, Entrée 3). Toutefois, augmenter le temps de réaction de manière importante engendre une amélioration très significative du rendement, jusqu'à 47% en ester ont été obtenus en 6h de réaction (Tableau 22, Entrée 4).

Tableau 22: Etude du temps de réaction avec Cs₂HPW₁₂O₄₀ (500mg de cellulose, 20g de *n*-BuOH, 40wt% de Cs₂HPW₁₂O₄₀, 200°C, 1h).

Entrée	Temps (min)	Liquéfaction de la cellulose (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
1	30	99	8	7
2	60	99	12	9
3	120	98	12	13
4	360	97	47	24

En réalisant les mêmes tests avec la zircone sulfatée, on constate une cinétique de réaction plus lente que pour l'hétéropolyacide avec un rendement très faible de 1% après 30min de réaction (Tableau 23, Entrée 1) mais qui s'améliore après 1h (Tableau 23, Entrée 2). Six heures de réaction permettent d'obtenir un rendement de 27% en lévulinate de *n*-butyle (Tableau 23, Entrée 3).

Ces rendements obtenus après 6h de réaction sont particulièrement intéressants. Avec Cs₂HPW₁₂O₄₀ ils sont pratiquement du même ordre de grandeur que les rendements de 50% obtenus avec l'acide sulfurique. Cependant, ces rendements élevés laissent suspecter une lixiviation des catalyseurs et donc une activité catalytique homogène. Une étude sur la stabilité

des catalyseurs est présentée dans la suite de ce chapitre.

Tableau 23: Etude du temps de réaction avec ZrS (500mg de cellulose, 20g de *n*-BuOH, 40wt% de ZrS, 200°C, 1h).

Entrée	Temps (min)	Liquéfaction de la cellulose (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
1	30	59	1	2
2	60	87	15	6
3	360	95	27	7

Contrairement à la catalyse homogène où le contact entre le catalyseur et les réactifs est facilité, en catalyse hétérogène le problème de la diffusion des réactifs vers le site catalytique se pose. Ce paramètre va être influencé par la quantité de cellulose et de catalyseur utilisée.

Tableau 24: Etude de modification du rapport cellulose/Cs₂HPW₁₂O₄₀ (20g de *n*-BuOH, 200°C, 1h).

Entrée	Masse de cellulose (mg)	Masse de Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ (mg)	Fraction massique de catalyseur (wt%)	Liquéfaction de la cellulose (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
1	500	67	13	98	5	4
2	1500	200	13	94	5	8
3	500	100	20	99	5	4
4	500	200	40	100	12	9
5	500	400	80	100	15	15

En augmentant la quantité de catalyseur et de cellulose dans le *n*-butanol sans modifier le rapport entre les deux nous avons pu constater que cela n'avait aucun impact sur le rendement en lévulinate de *n*-butyle (Tableau 24, Entrées 1-2). Cela indique une diffusion équivalente des réactifs, intermédiaires ou produits à la surface du catalyseur dans ces conditions. Cependant l'agitation du milieu réactionnel n'a pas été étudiée en détails pour pouvoir conclure sur l'efficacité du système d'agitation et des phénomènes de transport/diffusion externes des réactifs. Augmenter légèrement le rapport catalyseur/cellulose ne modifie pas non plus le rendement (Tableau 24, Entrée 3) mais l'augmenter davantage permet d'améliorer significativement le rendement en ester (Tableau 24, Entrée 4). Doubler la fraction massique en catalyseur a ainsi permis de doubler le rendement de 5 à 12 %, mais doubler de nouveau la quantité de Cs₂HPW₁₂O₄₀ pour la même masse de cellulose ne permet plus d'observer une augmentation proportionnelle du rendement en lévulinate. Augmenter la quantité de catalyseur au-delà de 40wt% n'apporte aucun avantage à la réaction (Tableau 24, Entrée 5).

2. Comparaison de la réactivité des isomères du butanol

Un des objets de l'étude étant de convertir la cellulose dans tous les isomères du butanol, nous avons ensuite transposé la réaction aux autres alcools.

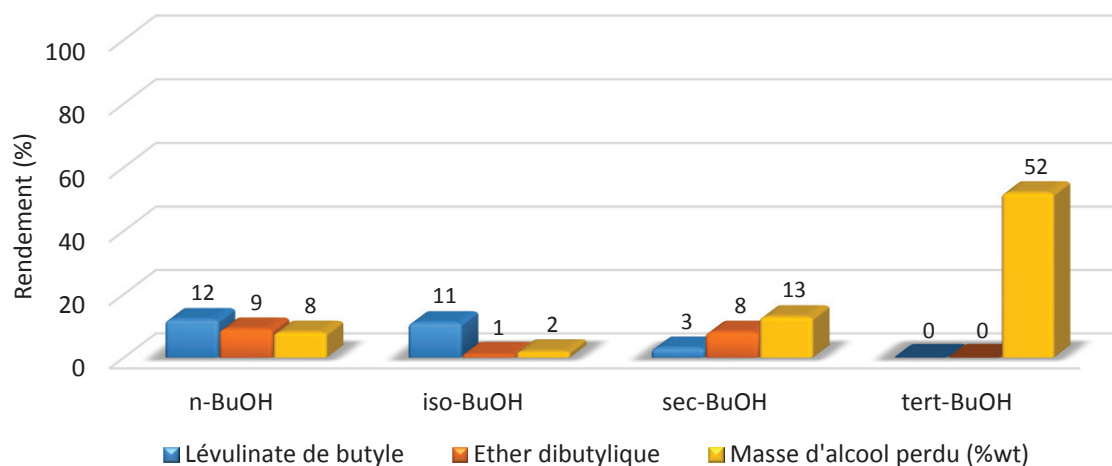


Figure 40: Comparaison de la réactivité des isomères du butanol (500mg de cellulose, 20g de butanol, 40wt% de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, 200°C, 1h).

Avec $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, le même ordre de réactivité des alcools que celui obtenu avec l'acide sulfurique a été observé (Figure 40). Les alcools primaires permettent d'obtenir les meilleurs rendements en lévulinate de butyle (supérieurs à 10%) et un rendement de seulement 3% a été obtenu dans le *sec*-butanol. En utilisant un catalyseur hétérogène, nous n'avons pas pu nous affranchir de la déshydratation importante du *tert*-butanol. Bien que cette dernière soit moins importante qu'avec l'acide sulfurique, il a été encore une fois impossible d'obtenir le lévulinate de *tert*-butyle (Figure 40).

Des observations similaires ont été faites avec la zircone sulfatée avec les données du Tableau 25.

Tableau 25: Comparaison de la réactivité des isomères du butanol (500mg de cellulose, 20g de butanol, 40wt% de ZrS).

Entrée	Alcool	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Rendement en éther dibutylique (%)
1	<i>n</i> -butanol	15	6
2	<i>iso</i> -butanol	10	0
3	<i>sec</i> -butanol	2	5

3. Ajout d'éther dibutylique comme co-solvant

Précédemment, nous avons supposé avec l'utilisation de l'acide sulfurique, que la cellulose dans un solvant inerte et dans les conditions de réaction utilisées (200°C), se dégradait suivant un processus inconnu. En mélangeant le *n*-butanol avec d'autres solvants en proportions égales (éther dibutylique, *iso* et *sec*-butanol), le rendement en lévulinate de *n*-butyle était réduit de moitié (Tableau 15). Or, l'emploi d'hétéropolyacides sous la forme de sels acides de césium ne nous a pas permis d'obtenir les mêmes résultats (Tableau 26). La conservation du rendement en ester même en diluant le volume de *n*-butanol montre que la dégradation de la cellulose ou des intermédiaires de réaction n'est pas aussi importante qu'en présence d'acide sulfurique. La raison étant sûrement la structure particulière des $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ permettant une meilleure sélectivité et leur quantité plus faible de sites acides diminuant le risque de réactions secondaires.

Tableau 26: Utilisation d'éther dibutylique comme co-solvant (500mg de cellulose, 20g de solvant, 40wt% de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, 200°C, 1h).

Masse de <i>n</i> -BuOH (g)	Masse d'éther dibutylique (g)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)	Liquéfaction de la cellulose (%)
20	0	12	99
15	5	13	99
10	10	9	87

4. Pré-liquéfaction

Pré-liquéfier la cellulose dans le *n*-butanol à 300°C n'avait pas permis de la rendre plus réactive à l'acide sulfurique (Tableau 14). Au contraire cela avait diminué le rendement en lévulinate. Nous avons néanmoins de nouveau employé cette méthode mais avec $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ pour tenter comme précédemment d'augmenter les rendements en ester.

La cellulose a donc été pré-liquéfiée à 300°C lors d'une première étape pour ensuite filtrer le résidu solide et enfin ajouter le catalyseur au filtrat récupéré pour une seconde étape de réaction à différentes températures.

Malgré une dégradation de la cellulose et de ses dérivés supposée moins importante en présence d'un catalyseur solide d'après les résultats précédents (Tableau 26), il n'a pas été possible d'augmenter les rendements en lévulinate en pré-liquéfiant la cellulose ici aussi, ils se sont même révélés inférieurs (Tableau 27). Une légère diminution de la liquéfaction de la cellulose fut observée en diminuant la température mais non de manière significative.

Tableau 27: Synthèse du lévulinate de *n*-butyle en deux étapes (500mg de cellulose, 20g de *n*-Butanol, 300°C, 1h ; phase liquide récupérée par filtration et mélangée à 40wt% de Cs₂HPW₁₂O₄₀, 30min).

Entrée	Liquéfaction de la cellulose après la 1 ^{ère} étape (%)	Température de la 2 nd étape (°C)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)		Rendement en éther dibutylique avec pré-liquéfaction (%)
			Sans pré-liquéfaction (%)	Avec pré-liquéfaction (%)	
1	68	160	0	1	1
2	71	180	8	1	1
3	81	200	12	1	1

Même si les catalyseurs hétérogènes ont permis d'obtenir un rendement deux fois plus élevés que l'acide sulfurique pour une même teneur en protons et de réduire la déshydratation des alcools, cette substitution de catalyseur ne présente aucun avantage du point de vue du rendement maximal obtenu. Cependant, l'intérêt de la catalyse hétérogène est entre autres sa potentielle extraction du milieu réactionnelle ainsi que sa réutilisation. C'est pourquoi nous avons ensuite réalisé des tests pour étudier la recyclabilité de ces catalyseurs solides.

IV. Réutilisation des catalyseurs

1. Réutilisation des catalyseurs sans prétraitements

La conversion de la cellulose en ester lévulinique dans le *n*-butanol à 200°C et en 1h a été réalisée en présence de Cs₂HPW₁₂O₄₀ (Tableau 28, Entrée 1). Nous avons ensuite récupéré le solide par filtration et lavage à l'acétone avant de le réutiliser comme catalyseur dans les mêmes conditions. La réutilisation du catalyseur a permis de liquéfier une faible partie de la cellulose mais pas de la convertir en ester (Tableau 28, Entrée 2). La raison pourrait être que des restes de matières organiques non liquéfiées polluent la surface active du catalyseur. En reproduisant ce protocole après une conversion de la cellulose en 6h, nous n'avons pas non plus pu former l'ester mais la cellulose fut liquéfiée de manière importante (Tableau 28, Entrée 7).

D'autre part, nous avons traité le catalyseur dans le *n*-butanol sans cellulose dans les mêmes conditions et nous avons de la même manière que précédemment, récupéré le catalyseur à la fin du traitement. Nous avons ainsi pu observer une perte importante en masse de catalyseur de 25wt% (Tableau 28, Entrée 3). Cette perte de masse est accompagnée d'une désactivation du catalyseur (Tableau 28, Entrée 4) et ce quel que soit l'isomère de butanol employé (données non présentées ici). De plus, le fait que le traitement initial du catalyseur ait été fait sans cellulose (Tableau 28, Entrée 3) semble signifier que la pollution du catalyseur par de la cellulose non liquéfiée ne serait pas seule responsable de la perte d'activité. Cette désactivation

et cette perte de masse laisse supposer alors aussi une lixiviation des sites actifs du catalyseur, ou un changement de structure. Nous avons aussi pu observer que filtrer le catalyseur frais avait pour effet d'obstruer les pores du filtre en téflon de diamètre poreux de $0,45\mu\text{m}$. Cela avait ainsi pour effet de rendre la filtration lente et difficile et de constater visuellement et par la pesée le passage d'une faible partie du catalyseur dans le filtrat. La perte de masse de catalyseur mesurée pourrait donc aussi être expliquée par une filtration incomplète du solide. Pour confirmer ces hypothèses, après la réaction sans cellulose des tests ont été effectués sur la phase liquide pour attester ou non d'une activité catalytique homogène. Nous avons donc récupéré le filtrat obtenu après la filtration du catalyseur pour l'utiliser comme solvant dans une nouvelle réaction avec la cellulose en absence de catalyseur solide (Tableau 28, Entrées 5 et 9). Le filtrat obtenu après une réaction de 1h à 200°C avec le sel de césium dans le *n*-butanol a permis de liquéfier de manière pratiquement totale la cellulose sans toutefois obtenir le lévulinate de *n*-butyle (Tableau 28, Entrée 5). Cependant, le filtrat obtenu après 6h de réaction a permis de liquéfier la cellulose et d'obtenir l'ester avec un rendement similaire à celui que nous avons obtenu avec l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ frais (Tableau 28, Entrée 9). Contrairement au catalyseur frais, le catalyseur usagé a quant à lui été filtré très rapidement, cependant la méthode de filtration n'est pas à mettre en cause puisque le bilan massique ainsi obtenu est identique à une étape d'extraction par centrifugation. C'est pourquoi, l'activité catalytique de la phase liquide en fin de réaction semble plutôt indiquer une lixiviation du catalyseur. Nous avons effectué des tests similaires dans les autres isomères de butanol et nous avons pu ainsi faire les mêmes observations (données non présentées ici).

En utilisant la zircone sulfatée pour les mêmes expérimentations, nous avons remarqué que son utilisation comme catalyseur pour la conversion de la cellulose engendrait de la même manière que pour $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ sa désactivation quel que soit le temps de réaction (Tableau 29, Entrées 2 et 7). En comparant les deux catalyseurs, on remarque que durant la réaction sans cellulose, la perte en masse de ZrS de 2wt% (Tableau 29, Entrée 3) est bien moins importante que la perte de 25wt% de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$. L'efficacité du catalyseur est tout de même fortement réduite puisque seulement 2% de lévulinate de *n*-butyle sont obtenus lors de sa réutilisation (Tableau 29, Entrée 4).

Pour mettre en avant une possible lixiviation du catalyseur, comme précédemment la réactivité des phases liquides récupérées après filtration a été étudiée en les utilisant comme solvant avec de nouvelle quantité de cellulose sans ajout de catalyseur solide. Une activité catalytique plus faible que celle des filtrats issus de l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ a été observée. En effet, le

filtrat récupéré après avoir fait réagir ZrS dans le butanol pendant 1h à 200°C n'est pas capable de former l'ester mais permet tout de même une légère liquéfaction de la cellulose (Tableau 29, Entrée 5). La zircone sulfatée n'ayant pas montré de perte de masse lors de la filtration du catalyseur frais, l'activité catalytique du filtrat est bien due à une lixiviation du catalyseur.

Tableau 28: Réutilisation de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ pour la conversion de la cellulose en lévulinate (20g de *n*-BuOH, 200°C)

Entrée	Espèces introduites	Temps de réaction (h)	Masse initiale (mg)		Masse résidu solide finale (mg)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)
			Catalyseur frais ou usagé	Cellulose		
1	$Cs_2HPW_{12}O_{40}$ + cellulose	1	200	500	210	12
2	Solide résiduel [Entrée 1] + cellulose	1	200	500	430	0
3	$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	1	200	0	150	/
4	Solide résiduel [Entrée 3] + cellulose	1	100	250	200	0
5	Filtrat [Entrée 3] + cellulose	1	0	500	30	0
6	$Cs_2HPW_{12}O_{40}$ + cellulose	6	200	500	200	47
7	Solide résiduel [Entrée 6] + cellulose	1	200	500	230	0
8	$Cs_2HPW_{12}O_{40}$	6	200	0	133	/
9	Filtrat [entrée 8] + cellulose	1	0	500	80	14

Avec les mêmes observations pour le filtrat obtenu après une réaction de 6h (Tableau 29, Entrée 9), il semblerait que la zircone sulfatée soit beaucoup moins sensible que $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ à la lixiviation de ses sites actifs.

Tableau 29 : Réutilisation de ZrS pour la conversion de la cellulose en lévulinate (20g de *n*-BuOH, 200°C).

Entrée	Espèces introduites	Temps de réaction (h)	Masse initiale (mg)		Masse finale (mg)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)
			Catalyseur frais ou usagé	Cellulose		
1	ZrS + cellulose	1	200	500	260	15
2	Solide résiduel [Entrée 1] + cellulose	1	200	500	260	0
3	ZrS	1	200	0	197	/
4	Solide résiduel [Entrée 3] + cellulose	1	100	250	230	2
5	Filtrat [Entrée 3] + cellulose	1	0	500	350	0
6	ZrS + cellulose	6	200	500	220	27
7	Solide résiduel [Entrée 6] + cellulose	1	200	500	620	0
8	ZrS	6	200	0	197	/
9	Filtrat [entrée 8] + cellulose	1	0	500	410	0

Ces résultats sont très intéressants pour la compréhension de la réactivité des catalyseurs, mais nécessitent une analyse complète des phases solides et liquides mentionnées ci-dessus avant de pouvoir correctement être interprétés.

2. Analyse de la zircone sulfatée et des sels d'hétéropolyacides de césium

2.1. Données physiques des catalyseurs frais

Tableau 30 : Données physiques des catalyseurs.

Entrée	Catalyseur	Composition (wt%)	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Diamètre moyen (nm)		Volume de pores (cm ³ .g ⁻¹)		Nombre de sites de Brönsted (μmol.g ⁻¹)	Densité en sites acides de Brönsted (μmol.m ⁻²)	Equivalent expérimental en proton (équivalent)
				mésopores	meso-	Total	<2 nm			
1	ZrS	S : 3,69	216	3,6	0,194	0	0,161	332	1,5	/
2	Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀	W : 66 (67 théorique) P : 1 (1 théorique)	143	4	0,142	0,046	0,086	0	0	0
3	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	W : 70 (69 théorique) P : 1 (1 théorique)	120	3,8	0,111	0,025	0,072	95,6	0,8	0,5
4	Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	W : 70 (70 théorique) P : 1 (1 théorique)	75	5,2	0,043	0,021	0,013	183	2,4	0,8
5	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	W : 69 théorique P : 1 théorique	8	8,4	0,014	0	0,012	/	/	3

2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Nous avons réalisé une analyse ATG sur les catalyseurs avant et après réaction avec la cellulose pour quantifier la quantité de matière organique non liquéfiée qui pourrait polluer le catalyseur en fin de réaction mais aussi pour quantifier le nombre d'équivalent en protons des hétéropolyacides avant réaction (méthode en Annexes).

L'analyse thermogravimétrique du catalyseur frais avant réaction présente une perte de masse jusqu'à 200°C attribuée à l'évaporation de l'eau adsorbée en surface voire de cristallisation. La seconde perte de masse entre 300°C et 500°C correspond à la perte des protons structuraux du catalyseur sous forme d'eau. La mesure de la quantité d'eau perdue à cette température permet ainsi de déterminer le nombre d'équivalent en proton du catalyseur (Tableau 30).

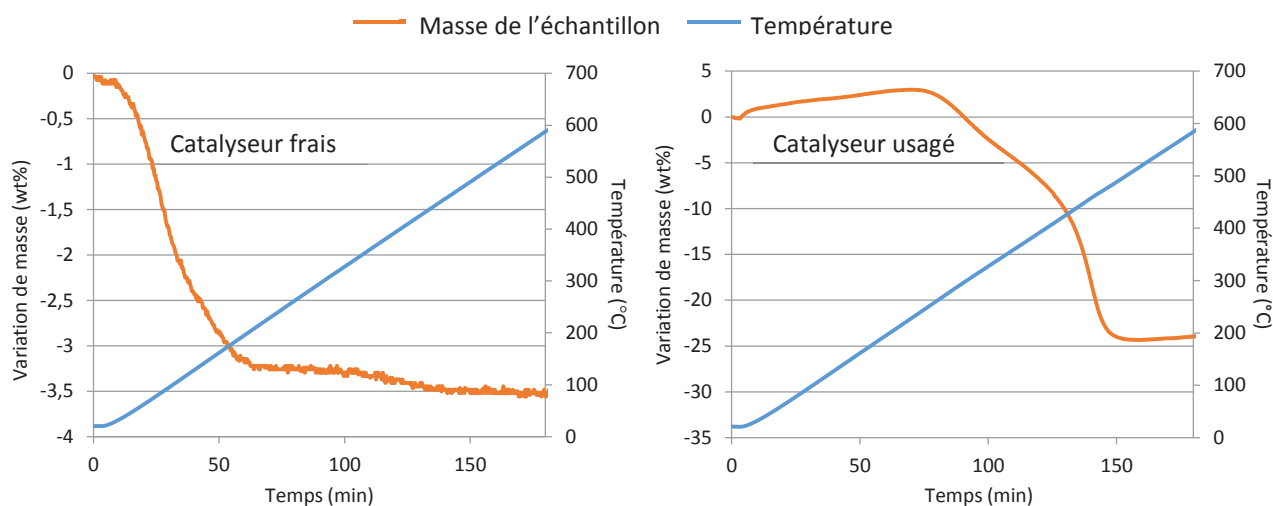


Figure 41: Analyse thermogravimétrique de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ avec $5^{\circ}C.min^{-1}$ sous air.

Après réaction, en soumettant le catalyseur usagé (Tableau 28, Entrée 1) à une montée en température, une importante perte de masse est observée au-delà de 300°C (Figure 41) alors que la masse du solide récupéré en fin de réaction est la même que le catalyseur initial. La perte de masse mesurée est due à la calcination de ce qui peut être de la cellulose non convertie ou transformée en humines non liquéfiables. Nous avons supposé précédemment pour les calculs de liquéfaction de la cellulose (voir chapitre 2) que le catalyseur $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ était stable durant la réaction, ce qui nous permettait de déterminer une importante liquéfaction de la cellulose. Or ici l'analyse thermogravimétrique indique que le solide récupéré par filtration en fin de réaction est composé au moins à 25wt% de matière organique. Ce qui signifie que la liquéfaction de la cellulose catalysée par $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ n'est pas de 99% mais inférieure ou bien qu'une partie des produits sont des humines solides et que 25wt% au moins du catalyseur sont perdus par la réaction. Cela concorde avec la masse perdue lors de la réaction du

$\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ dans le *n*-butanol sans cellulose (Tableau 28, Entrées 3 et 8).

Une analyse thermogravimétrique de la zircone sulfatée avant réaction nous permet d'observer une perte en eau d'hydratation à $T < 150^\circ\text{C}$ et la perte des sulfates au-dessus de 500°C ¹²¹. La même analyse a été réalisée avec le solide récupéré en fin de réaction dans le *n*-butanol (Tableau 29, Entrée 1). De masse plus élevée que le catalyseur de départ son analyse thermogravimétrique montre qu'il est composé à 17wt% d'eau et de *n*-butanol désorbés avant 200°C et surtout de 15wt% de matière organique décomposée au-dessus de 300°C (Figure 42). Cela signifie que la zircone sulfatée représente environ 80% des 260mg de solide récupéré en fin de réaction (Tableau 29, Entrée 1). Or 80% de 260mg correspondent environ à la masse de catalyseur initial ($0,8 \times 260 = 208\text{mg} \approx 200\text{mg}$). Ce résultat concorde avec l'absence de perte de masse observée en faisant réagir la zircone sulfatée seulement avec l'alcool (Tableau 29, Entrées 3 et 8).

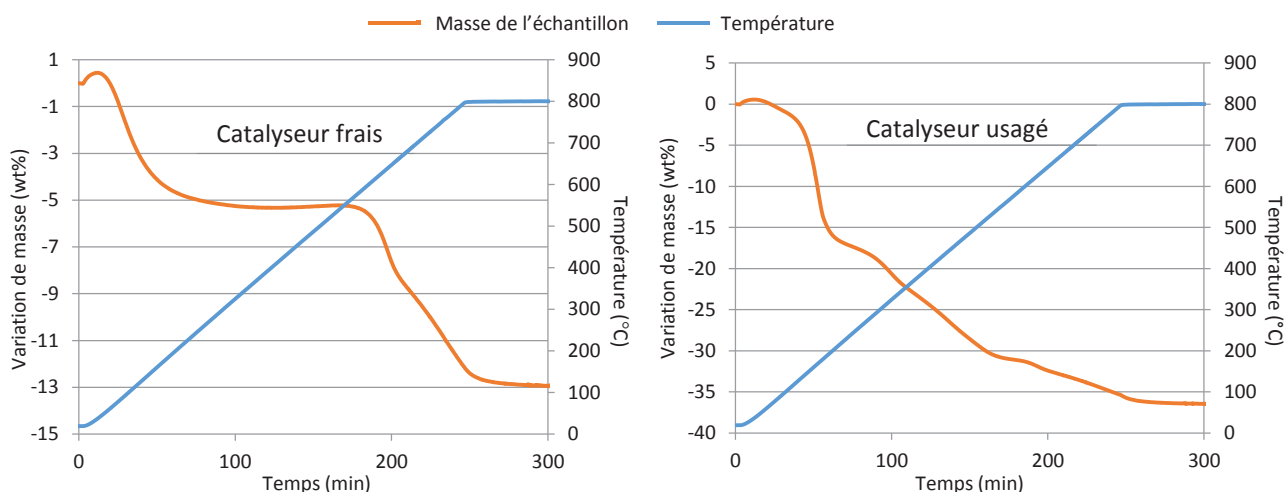


Figure 42: Analyse thermogravimétrique de ZrS , $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, air.

2.3. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac

Les tests précédents ont démontré que réutiliser les sels de césium et la zircone sulfatée pour la conversion de la cellulose ne permettait que de légèrement la liquéfier sans former les esters lévuliniques. Pour comprendre pourquoi les catalyseurs hétérogènes se désactivent au cours de la réaction, nous avons analysé leurs sites acides par adsorption d'ammoniac. En effet, la densité des sites acides des hétéropolyacides et de la zircone sulfatée peut être calculée à partir de la quantité d'ammoniac adsorbé sur les sites acides (Figure 43).

Une nouvelle analyse des sites acides de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ après réaction avec la cellulose (Tableau 28, Entrée 1) a révélé une absence totale de sites acides de Brønsted (Figure 43). Cela se traduit soit par leur obstruction par des matières organiques, soit par leur lixiviation dans le milieu

réactionnel. La perte de masse du catalyseur observée dans les tests précédents laisse supposer une lixiviation.

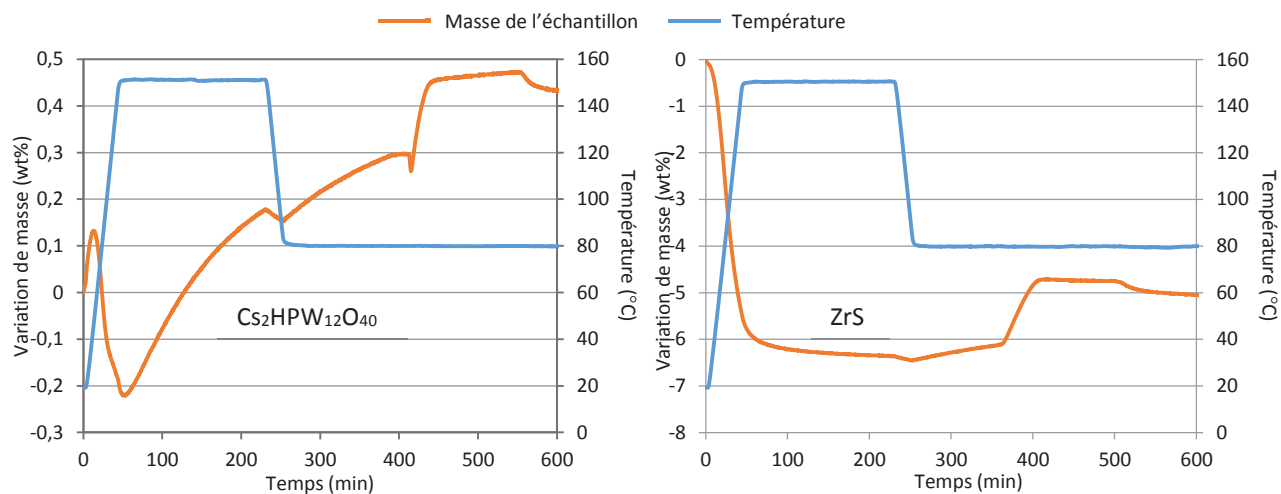


Figure 43: Adsorption d'ammoniac sur le catalyseur frais avant réaction ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1% NH_3 dans He).

Pour consolider cette hypothèse, une nouvelle adsorption d'ammoniac a été réalisée sur $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ après réaction dans le *n*-butanol sans cellulose (Figure 44), dans ces conditions (Tableau 28, Entrée 3) les sites acides ne peuvent plus être obstrués par la présence de matières organiques. On observe ainsi une légère adsorption d'ammoniac.

Cependant, la densité des sites acides étant mesurée à $29\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, elle est six fois inférieure à celle de départ (Tableau 30, Entrée 4). Il semblerait donc à ce stade, que la présence de matières organiques encombre une partie des sites acides mais que la lixiviation des éléments du catalyseur semble être la principale cause de sa désactivation.

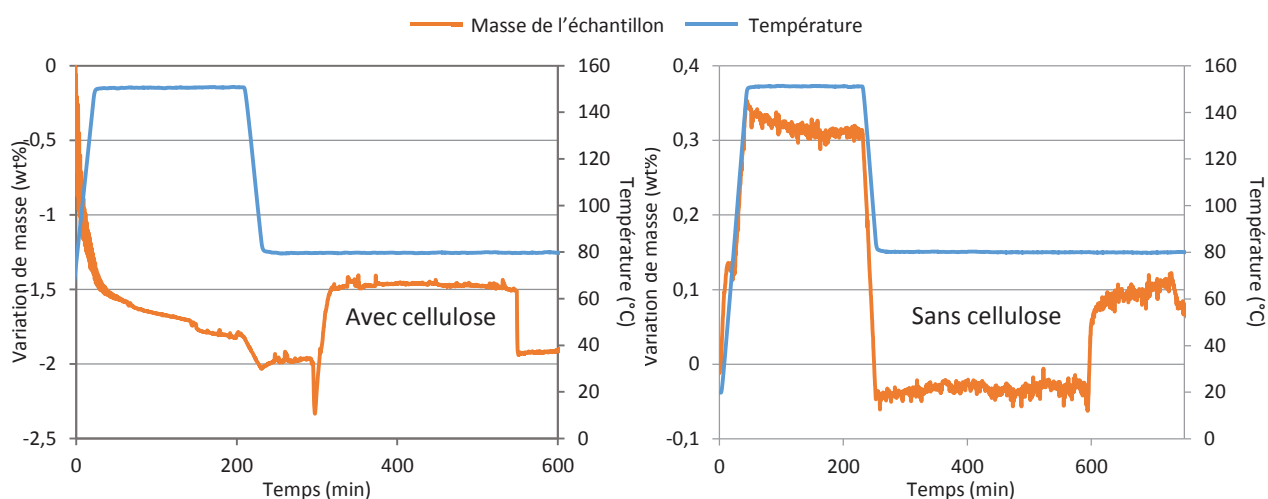


Figure 44: Adsorption d'ammoniac sur $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ après réaction ($5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1% NH_3 dans He).

Dans le cas de la zircone sulfatée, le solide récupéré en fin de réaction avec la cellulose (Tableau 29, Entrée 1) a lui aussi été analysé par adsorption d'ammoniac (Figure 45). Une densité de

sites acides de $83\mu\text{mol.g}^{-1}$ a été détectée alors que le catalyseur avant réaction présentait une densité de site acide de $332\mu\text{mol.g}^{-1}$. Contrairement à $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, certains sites acides de la zircone sulfatée sont toujours fonctionnels en fin de réaction et cela même sans avoir régénéré le catalyseur. Mais cette acidité résiduelle n'est pas suffisante pour obtenir de nouveau les lévulinates (Tableau 29, Entrée 2).

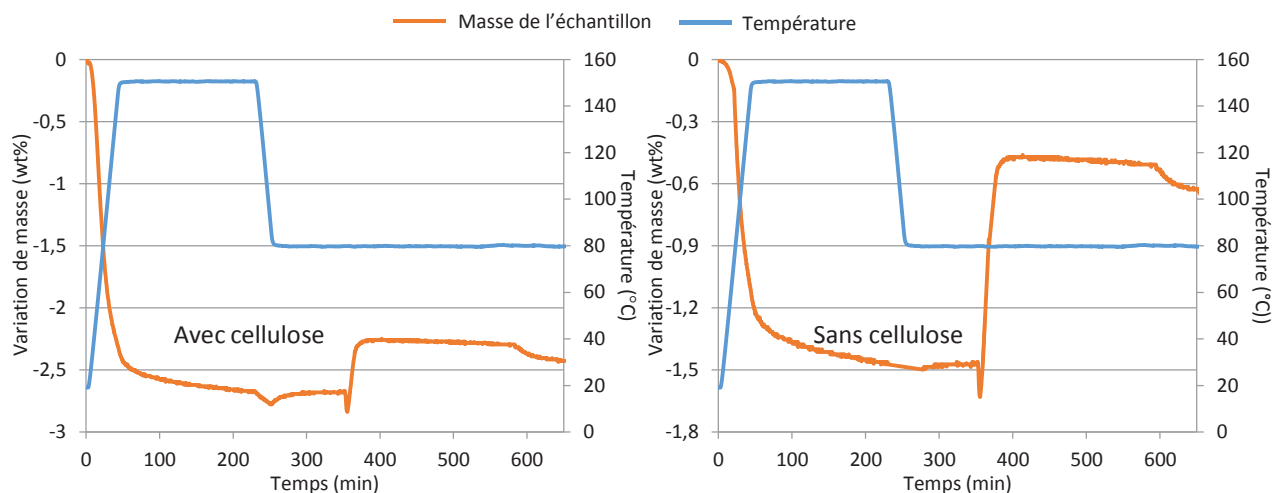


Figure 45: Adsorption d'ammoniac sur ZrS après réaction ($5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, 1% NH_3 dans He).

Faire réagir la zircone sulfatée avec le *n*-butanol sans la cellulose nous a permis de récupérer un catalyseur usagé avec une densité de site acide de $235\mu\text{mol.g}^{-1}$, soit environ 70% de la densité de site acide du catalyseur avant réaction. Cette perte des sites acides n'explique pas pourquoi réutiliser le catalyseur après une réaction avec l'alcool ne permet d'obtenir qu'un faible rendement en ester de 2% (Tableau 29, Entrée 4). Comme pour $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, même si la présence de résidus organiques participe à la désactivation du catalyseur, c'est la lixiviation de ce dernier qui semble en être la cause principale. Cependant ces résultats montrent que les sites acides de la zircone sulfatée sont assez résistants aux conditions de réactions et que purifier le catalyseur devrait permettre de régénérer partiellement son activité catalytique.

2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Dans le cas d'une analyse par diffraction des rayons X de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, seul les pics de diffraction de la phase cristalline de $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ peuvent être observables. En effet, comme présenté en Annexes, la couche de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ cristallisée sur le sel de césium est en épitaxie avec la structure de ce dernier. Ces deux couches distinctes en composition mais de même structure ne peuvent donc pas être discernables par DRX. Cette méthode est tout de même efficace pour attester de l'homogénéité du sel acide de césium par la formation de la couche de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ étant donné que si l'acide conserve sa structure d'avant l'échange avec le césium, deux phases cristallines seraient visibles sur le diffractogramme, ce qui n'est pas le cas (Figure

46). Le diffractogramme du sel acide de césium présente donc une seule phase cristalline, caractérisée par des pics de diffraction similaires à la structure cubique de $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ mais montrant un léger déplacement du fait de paramètres de mailles distincts. Cela est en accord avec la conservation de la structure de Keggin de $H_3PW_{12}O_{40}$ comme l'a déjà montré l'analyse par spectroscopie infra-rouge (Annexes), mais avec une augmentation de la distance interréticulaire. Cette distance représente l'espace entre les plans cristallins de la structure. Son augmentation signifie que le césium s'est correctement incorporé au sein de la structure secondaire.

Il est aussi possible de prétraiter $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ à haute température pour discerner séparément $Cs_3PW_{12}O_{40}$ de $H_3PW_{12}O_{40}$. La structure de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ au cœur du catalyseur est stable thermiquement jusqu'à des températures de $900^\circ C$, contrairement à la couche de $H_3PW_{12}O_{40}$ qui se décompose en oxydes de tungstène et de phosphore à une température de $550^\circ C$ ¹²² (Figure 41). En calcinant le catalyseur à $800^\circ C$, l'oxyde de tungstène formé est alors identifiable sur le diffractogramme et discernable des pics de diffraction du sel de césium (Figure 46). Cette méthode permet d'avoir une idée qualitative de la proportion de tungstène dans la couche de $H_3PW_{12}O_{40}$ du catalyseur et d'attester de sa présence.

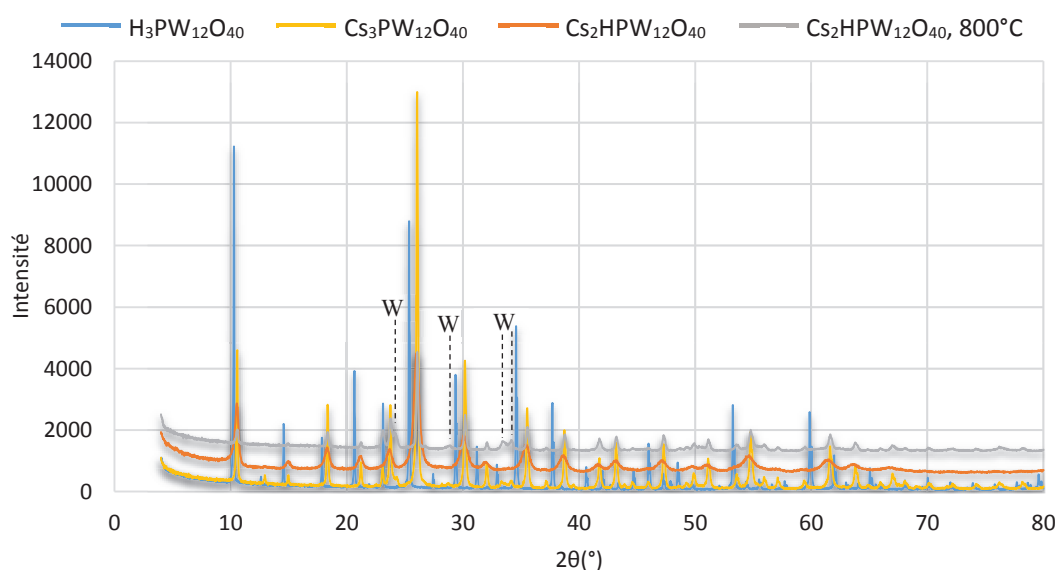


Figure 46: Comparaison de la structure cristalline de l'acide phosphotungstique avant et après précipitation.

D'après la littérature, les sels de $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ sont réputés pour leurs petites tailles de particules les rendant difficilement filtrables¹²³. Une analyse de la taille de cristallite de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, nous a permis de mesurer une taille de 15 ± 3 nm. Il est donc possible que l'étape de filtration en fin de réaction ne permette pas d'extraire la totalité du catalyseur de la phase liquide. Cela expliquerait en partie l'activité catalytique du filtrat ainsi que la différence

de masse entre le solide récupéré et la quantité initiale de catalyseur.

De plus, réaliser une analyse par diffraction des rayons X des catalyseurs après réaction ne nous a pas permis d'observer de modification de la structure de Keggin des sels de césium ou de la structure tétragonale de la zircone sulfatée. Cependant, pour les hétéropolyacides, les catalyseurs après réaction ont été traités à 800°C pour réaliser de nouveau une analyse qualitative du tungstène de $H_3PW_{12}O_{40}$ décomposé sur $Cs_3PW_{12}O_{40}$ très stable thermiquement. Les solides récupérés en fin de réaction de conversion de la cellulose après 1 à 6 h (Tableau 28, Entrées 1 et 6) ainsi que les solides récupérés en fin de réaction sans cellulose pour les mêmes temps de réaction (Tableau 28, Entrées 3 et 8) ont donc été traités thermiquement pour former les oxydes de tungstène à partir de la couche de $H_3PW_{12}O_{40}$ de surface avant d'être analysés par diffraction des rayons X (Figure 47).

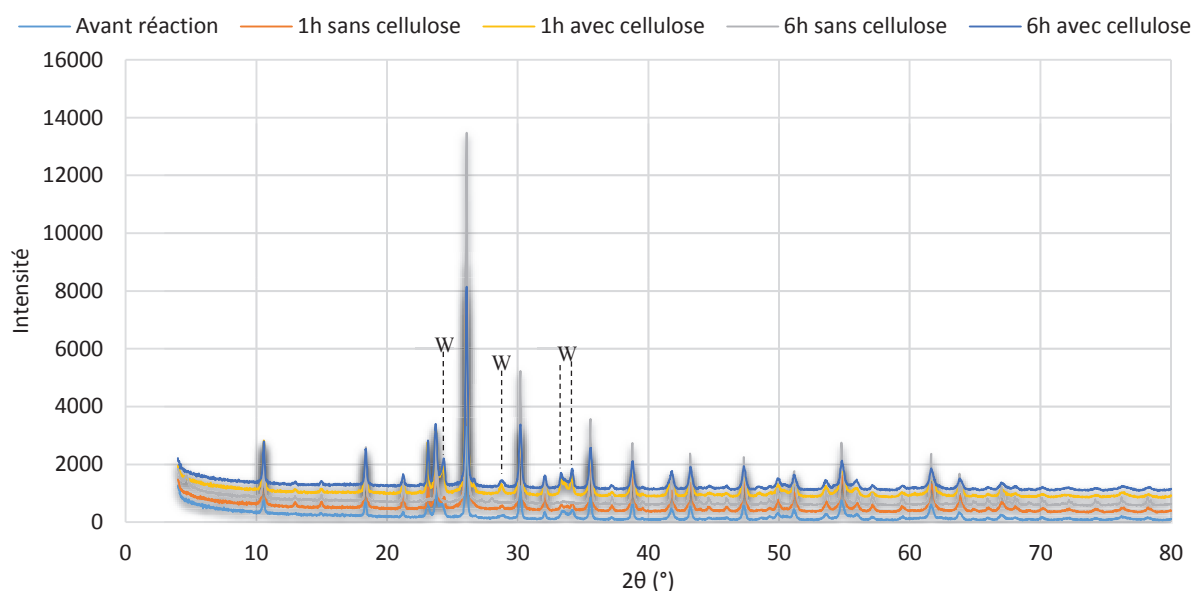


Figure 47: Diffractogramme de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$.

Quel que soit le temps de réaction avec la cellulose, le diffractogramme du catalyseur comporte toujours les pics représentatifs du tungstène (couche de $H_3PW_{12}O_{40}$ épitaxiée décomposable à 500°C, contrairement au cœur des particules composées de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ thermiquement très stable) dans des proportions équivalentes, ce qui signifie que la phase acide $H_3PW_{12}O_{40}$ en épitaxies sur $Cs_3PW_{12}O_{40}$ n'a pas été significativement lixivié. Cependant, le fait de ne pas ajouter de cellulose à la réaction et de seulement faire réagir le *n*-butanol avec le sel de césium ne permet pas de retrouver ces pics à la fin de la réaction et donc laisse supposer une lixiviation totale de la couche externe de $H_3PW_{12}O_{40}$. Pourtant la réutilisation de ce catalyseur a permis d'observer une activité catalytique (Tableau 28, Entrée 4), et une analyse nous a révélé qu'une partie des sites acides était toujours présente en fin de réaction (Figure 44). Il semblerait donc

que si les sites acides ne se retrouvent pas pollués par la matière organique, ils se retrouvent majoritairement lixiviés.

Les analyses par diffraction des rayons X du catalyseur ayant réagi avec la cellulose montrant la préservation du tungstène de la couche de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et donc de son environnement (Figure 47), la désactivation totale du catalyseur après réaction avec la cellulose (Tableau 28, Entrée 2) ainsi que la disparition de ses sites acides (Figure 44) laisse finalement penser que la matière organique a pour effet non seulement d'empoisonner les sites acides du catalyseur, mais aussi de les protéger de la lixiviation. Pour corroborer ces informations, une analyse élémentaire de la phase liquide et solide après réaction a été réalisée.

2.5. Analyse élémentaire

2.5.1. En absence de cellulose

D'après l'analyse par diffraction des rayons X, faire réagir $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ avec le *n*-butanol sans la présence de cellulose lixivié la couche externe de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ autour de la structure de $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ comme le montre l'absence des pics de diffraction de l'oxyde de tungstène (Figure 47). Pourtant, malgré cette quantité d'élément actif du catalyseur dans la solution, la composition du catalyseur ne se trouve que légèrement modifiée alors que le tungstène représente 70wt% du catalyseur (Tableau 31, Entrées 1-2, Phase solide). Cette observation semble signifier que la lixiviation du catalyseur s'applique dans des proportions identiques à tous les éléments. Mais la perte totale de tungstène mise en évidence sur le diffractogramme du catalyseur (Figure 47) ne valide pas cette hypothèse.

Cependant, il s'avère que les compositions massiques en tungstène et en phosphore des sels $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sont relativement similaires (Tableau 30, Entrées 2-4), seule une différence de 2wt% en tungstène permet de différencier $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ à l'aide d'une analyse élémentaire. Or il a été mesuré une différence de 2wt% en tungstène entre le catalyseur avant et après 1h de réaction (Tableau 31, Entrée 1, Catalyseur-Phase solide) ce qui vérifie l'hypothèse que la couche de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ est totalement lixiviée. En effet, avec un centre structural de composition $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et une couche extérieure de composition $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, pour obtenir un catalyseur de formule $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, cela nécessite que la couche extérieure compose environ 33wt% du catalyseur (voir structure des hétéropolyacides en Annexes). La perte en masse du catalyseur durant la réaction correspond à la masse totale de la structure extérieure du catalyseur (Tableau 31, Entrées 1-2, Phase solide). Même après 6h de réaction la masse de catalyseur perdu n'augmente pas, cela montre bien que toute la couche

extérieure de $H_3PW_{12}O_{40}$ n'est plus présente après 1h de réaction et que $Cs_3PW_{12}O_{40}$ est stable. Ces éléments lixiviés sont ainsi retrouvés dans la phase liquide (Tableau 31, Entrées 1-2, Phase liquide) et donnent lieu à une activité catalytique homogène participant à la conversion de la cellulose (Tableau 28, Entrées 5 et 9). La réactivité particulière de la phase liquide après 6h de réaction (Tableau 28, Entrée 9) est difficilement explicable. Notre hypothèse est que les éléments lixiviés dans la phase liquide se convertissent en acides minéraux participant activement à la conversion de la cellulose. La perte de masse en catalyseur mesurée en fin de réaction correspondant seulement à la lixiviation de $H_3PW_{12}O_{40}$ et non à la perte de $Cs_3PW_{12}O_{40}$, le filtre ne laisse donc pas passer de particules de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ bien que rendues plus petites par la perte de leur couche externe. De plus, remplacer l'étape de filtration par une étape de centrifugation n'a pas permis d'observer des résultats différents en perte de masse et composition élémentaire.

Tableau 31: Analyse élémentaire des catalyseurs (20g de *n*-butanol, 200°C).

Entrée	Temps de réaction (h)	Avant réaction		Après réaction	
		Catalyseur	<i>n</i> -butanol	Phase solide	Phase liquide
1	1	200mg de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ 70wt% en tungstène 1wt% en phosphore	/	150mg (25wt% de perte) Composition du solide restant 68wt% en tungstène 1wt% en phosphore	27mg en tungstène (17% du tungstène initial)
				Il a été perdu 39mg de tungstène et 0,6mg de phosphore	0,04mg en phosphore (2% du phosphore initial)
2	6		/	133mg (33wt% de perte) Composition du solide restant 70wt% en tungstène 1wt% en phosphore	31mg en tungstène (20% du tungstène initial)
				Il a été perdu 52mg de tungstène et 0,7mg de Phosphore	0,67mg en phosphore (30% du phosphore initial)
3	1	200mg de ZrS 3,7wt% en soufre	/	197 mg 3wt% en soufre = 18wt% lixivié = 1,3mg de soufre en solution	Non analysé
4	6			197mg 3,15wt% en soufre = 15wt% lixivié = 1,1mg de soufre en solution	

En ce qui concerne la zircone sulfatée, la perte en masse du catalyseur est moins importante en raison de la composition plus faible en éléments lixiviables, les espèces sulfates. Une lixiviation du soufre de 15 à 18 w% de la quantité de soufre initiale est détectée (Tableau 31, Entrées 3-4,

Phase solide), ce qui a pour effet de réduire l'activité catalytique du catalyseur sans toutefois la supprimer (Tableau 29, Entrée 4). Il est à noter que la perte en soufre mesurée par analyse élémentaire est relativement proportionnelle à la perte en sites acides du catalyseur (Figure 44)

2.5.2. En présence de cellulose

D'après les analyses précédentes, lors de la réaction avec la cellulose le tungstène composant $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ n'est pas lixivié (Figure 47), ce qui suggère une préservation du catalyseur malgré un empoisonnement des sites acides (Figure 44). Pour corroborer ces résultats, nous avons réalisé une analyse élémentaire de la phase solide après la réaction de conversion de la cellulose en ester lévulinique (Tableau 32).

Tableau 32: Analyse élémentaire de de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 200°C).

Entrée	Temps de réaction (h)	Solide avant réaction	Solide après réaction	Phase liquide
1	1	200mg de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ 70wt% en Tungstène 1wt% en Phosphore + 500mg de Cellulose	211mg Composition du solide restant 63wt% en Tungstène 0,8wt% en Phosphore - Composition à 85wt% en catalyseur = 179mg sur 211mg, 10wt% des 200mg de catalyseur ont été perdu	9mg en tungstène (7% du tungstène initial) 0,01mg en phosphore (<1% du phosphore initial)
2	6		214mg Composition du solide restant 47wt% en Tungstène 0,6wt% en Phosphore - Composition à 64wt% en catalyseur = 164mg sur 257mg, 18wt% des 200mg de catalyseur ont été perdu	4mg en tungstène (3% du tungstène initial) 0,06mg en phosphore (3% du phosphore initial)

En faisant le rapport entre les compositions élémentaires du solide avant et après réaction, l'analyse de la phase solide nous apprend qu'après 1h de réaction le catalyseur devrait représenter 85% du solide récupéré, soit 90% du catalyseur initial. Après 6h de réaction 82% du catalyseur initial composerait la phase solide. La quantité de matière organique composant le solide concorde avec la perte de masse de 20 à 25 wt% mesurée en réalisant sa calcination par ATG (Figure 41). Seulement 10% du catalyseur sont donc perdus après 1h de réaction alors que dans les mêmes conditions mais sans présence de cellulose, ce sont 25% de catalyseur qui n'ont pas pu être récupérés en fin de réaction comme le montrent les données du Tableau 31.

De plus, l'analyse élémentaire de la phase liquide après filtration de la phase solide nous montre une concentration en tungstène et en phosphore inférieure à celle mesurée sans la présence de cellulose (Tableau 31, Phase liquide)

Il semblerait donc que durant la réaction, avant même que la couche de $H_3PW_{12}O_{40}$ se retrouve entièrement lixiviée, des dépôts organiques non liquéfiables soient adsorbés à la surface active du catalyseur. Cela a pour effet de la préserver des conditions de réaction. Trouver un traitement permettant d'éliminer la matière organique sans endommager la structure de Keggin pourrait donc permettre de restaurer une partie de son activité catalytique. La réutilisation directe de ces catalyseurs sans traitement préalable n'ayant en effet pas permis de former les esters lévuliniques (Tableau 28, Entrées 2 et 7).

3. Réutilisation des catalyseurs avec prétraitements

3.1. Régénération de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$

Nous avons donc réalisé une étude pour tenter de trouver des conditions de régénération par calcination efficaces n'endommageant pas le catalyseur et permettant ainsi de le réutiliser. Le catalyseur $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ a été utilisé pour convertir la cellulose en lévulinate de *n*-butyle puis nous avons filtré et lavé à l'acétone le solide en fin de réaction avant de le laisser sécher à 40°C pendant 24h puis de le calciner pendant 3h. Plusieurs températures de calcination ont été testées avant de faire subir au solide une analyse thermogravimétrique pour déterminer sa teneur en matière organique ainsi qu'une adsorption d'ammoniac pour mesurer sa densité de sites acides. Le solide calciné a ensuite été utilisé comme catalyseur pour la conversion de la cellulose en lévulinate de *n*-butyle (Tableau 33).

Tableau 33: Calcination de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ usagé (20g de *n*-butanol, 500mg de cellulose, 200°C, 1h).

Entrée	Etape de calcination			Etape de conversion de la cellulose en ester		
	Température de calcination (°C)	Composition en matière organique du catalyseur usagé après calcination (wt%)	Acidité après calcination ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Fraction massique de catalyseur usagé (wt%)	Liquéfaction de la cellulose (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)
1	/	33 (avant calcination)	22 (avant calcination)	30	14	0
2	200	35	37	30	38	0
3	300	12	70	20	53	0
4	400	<5	100	20	81	0
5	500	1	0	20	27	0

Le solide de couleur noire récupéré en fin de réaction présente une faible acidité de $22\mu\text{mol.g}^{-1}$

¹ qui ne lui permet pas d'être réutilisé efficacement comme catalyseur (Tableau 33, Entrée 1). Sa calcination à 200°C ne permet pas d'observer de diminution notable de sa teneur en matière organique ni d'augmentation importante de son acidité ou de sa capacité à liquéfier la cellulose (Tableau 33, Entrée 2). La fraction massique de catalyseur usagé utilisée pour convertir la cellulose est proportionnelle à la composition en matière organique du catalyseur. Le but étant de conserver un rapport de 20wt% de catalyseur par rapport à la cellulose de départ. En augmentant la température de calcination, on peut observer que les matières organiques présentes dans la phase solide sont efficacement éliminées (Tableau 33, Entrées 3-4). Cela a pour effet de restaurer une partie de l'acidité du catalyseur qui était de 180 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ lors de sa première utilisation et qui permet ainsi au catalyseur restauré de liquéfier une fraction importante de la cellulose mais sans obtenir l'ester. Cependant, en utilisant une température de calcination de 500°C nous avons probablement complètement déprotoné voire endommagé la structure de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ce qui a empêché toute liquéfaction efficace de la cellulose (Tableau 33, Entrée 5). L'acides 12-tungstophosphorique étant connus pour se décomposer à 550°C après une étape de déprotonation¹¹⁸.

Au vu des résultats après une calcination du catalyseur à 400°C (Tableau 33, Entrée 4), il semble que calciner la matière organique piégée sur la surface active du catalyseur ne permet pas de restaurer sa structure particulière. Les sites acides ne sont plus adaptés à la conversion de la cellulose en ester. Mais par diffraction de rayons X, il n'a pas été possible d'observer une altération de la structure de Keggin en raison de la superposition de pics de diffraction de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ en épitaxie sur $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

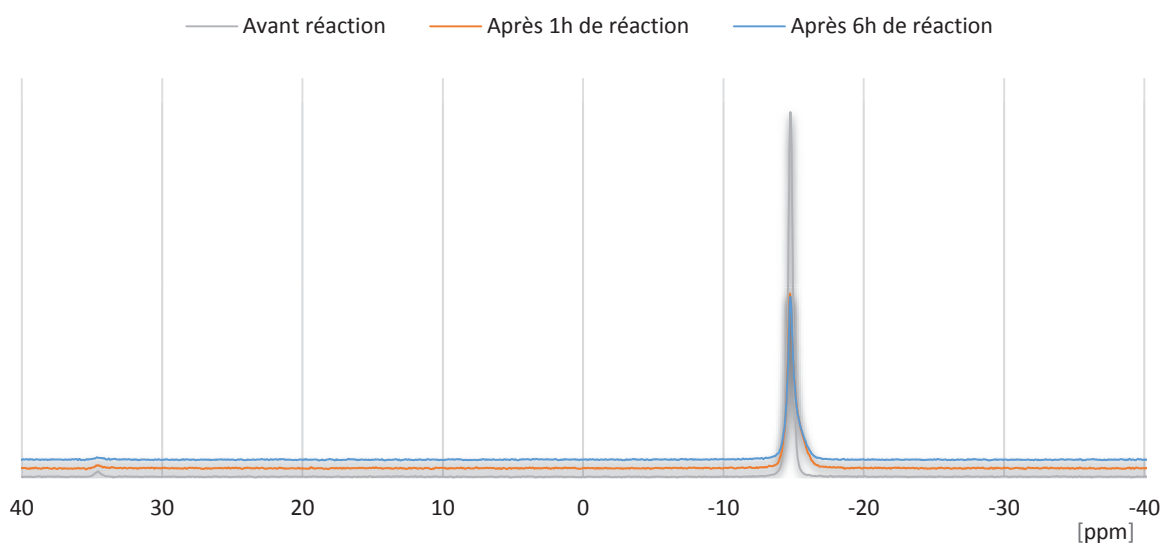


Figure 48: Comparaison des spectres RMN ³¹P de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$.

Cependant, une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée à l'isotope ^{31}P du phosphore peut permettre de déterminer l'environnement électronique de l'atome de phosphore au sein de la structure de Keggin. Cette technique d'analyse a été employée pour observer les changements subis par la structure du catalyseur en fin de réaction.

Le catalyseur $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ est employé pour convertir la cellulose en lévulinate dans le *n*-butanol avec différents temps de réaction. Le solide restant est ensuite filtré et lavé à l'acétone puis séché à 40°C pendant 24h. Une analyse RMN ^{31}P a été réalisée sur le catalyseur avant et après réaction (Figure 48).

Le pic à $-14,9\text{ppm}$ est caractéristique des atomes de phosphore parfaitement inclus dans l'hétéropolyanion de type Keggin¹²⁴. La superposition des spectres RMN du catalyseur avant et après réaction montre clairement une structure identique entre le catalyseur frais et le catalyseur usagé après différents temps de réaction. Il semble donc que malgré la matière organique empoisonnant les sites acides, la structure de Keggin soit restée intacte et devrait retrouver toute son efficacité après une étape de calcination. Une méthode alternative a donc été essayée.

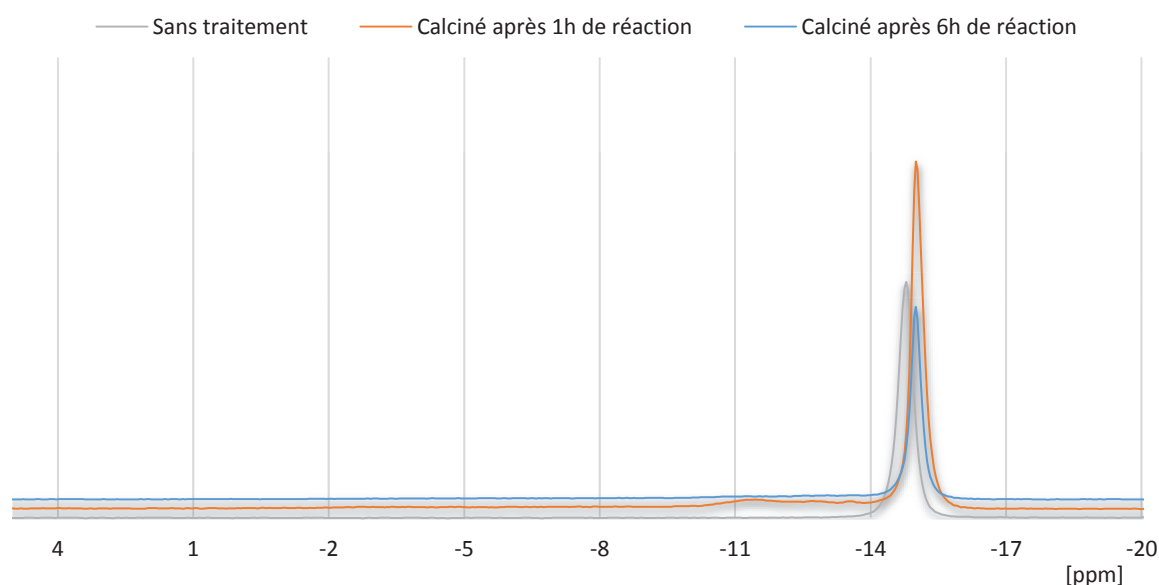


Figure 49: Comparaison des spectres RMN ^{31}P de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ usagé.

Les solides récupérés en fin de réaction sont placés dans une nacelle en quartz puis chauffés à 400°C sous flux d'air saturé en eau pendant 3h pour tenter de calciner la matière organique formée lors de la transformation de la cellulose tout en essayant d'éviter la déprotonation de la structure de Keggin. Il s'agit d'une technique qui est connue pour être particulièrement efficace sur les hétéropolyacides déposés sur silice¹²⁵. Durant la calcination, le contact avec de la vapeur d'eau devrait permettre d'éviter la déprotonation voire de reformer la structure qui fut

endommagée pendant la réaction et la calcination. Les catalyseurs sont ensuite récupérés et analysés par RMN ^{31}P (Figure 49).

En comparant les spectres RMN ^{31}P du catalyseur avant et après traitement, on constate cette fois-ci une modification. Le pic caractéristique du phosphore de l'hétéropolyacide a subi un léger décalage vers la droite, signe de la densification de son nuage électronique. De plus de nouveaux pics sont apparus sur le spectre des catalyseurs régénérés entre -15 et 0 ppm, zone de déplacements chimiques caractéristiques de phosphates ou polyphosphates. Durant l'étape de calcination, les solides ont perdu un pourcentage massique de l'ordre de 30% de même proportion que la fraction massique identifiée comme organique dans la partie précédente grâce à l'analyse élémentaire du solide (Tableau 32, Entrées 1-2, Phase solide). Ils sont aussi passés d'une couleur noire à jaune. Les catalyseurs ainsi traités ont ensuite été employés pour une nouvelle tentative de conversion de la cellulose en esters lévulinique. Malgré une liquéfaction de la cellulose importante signe de la présence de sites acides actifs, l'ester n'a pas pu être formé (Tableau 34).

Tableau 34: Reformage des hétéropolyacides par calcination sous vapeur d'eau (500mg de cellulose, 20g de *n*-butanol, 40wt% de catalyseur, 200°C, 1h).

Catalyseur	Masse perdu pendant la calcination (wt%)	Aspect du solide		Liquéfaction de la cellulose (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle après réutilisation (%)
		Avant	Après		
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ recyclé après 1h de réaction avec la cellulose	26	Noir	Jaune	91	0
Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ recyclé après 6h de réaction avec la cellulose	33	Noir	Jaune	94	0

Cette méthode de recyclage présentée donc comme permettant de recycler certains hétéropolyacides composés de molybdène¹¹³, ne semble pas être aussi efficace en ce qui concerne ceux à base de tungstène. Balayer le catalyseur avec un flux de vapeur d'eau n'a pas permis d'obtenir des résultats différents d'une simple calcination à la même température (Tableau 33, Entrée 4).

D'après l'analyse RMN du phosphore, il semblerait qu'une partie des atomes de phosphores du catalyseur ait subi un changement d'environnement électronique se traduisant par un changement de structure. La structure secondaire du catalyseur a probablement été modifiée durant la réaction par la substitution des protons de compensation par d'autres espèces polaires comme de l'eau ou du butanol. Le solide récupéré étant jaune, il est aussi possible qu'une partie

du tungstène se soit oxydé et altérant ainsi les propriétés du solide. Ces modifications structurelles sont néfastes et n'ont pas permis de réutiliser le catalyseur.

La zircone sulfatée ayant montré de la même manière que les hétéropolyacides échangés au césium une certaine efficacité pour convertir la cellulose en lévulinate, nous avons également réalisée une étude sur son recyclage.

3.2. Recyclage de ZrS

D'après les données de l'analyse élémentaire du Tableau 31 et malgré la non réactivité de la phase liquide en fin de réaction (Tableau 29, Entrées 5 et 9), les éléments actifs de la zircone sulfatée sont partiellement lixiviés. Comme pour $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$, nous avons tout de même tenté de la recycler. Le meilleur moyen de séparer le catalyseur de la matière organique étant la calcination, elle est particulièrement adaptée à la zircone sulfatée étant donné que le catalyseur est stable à 550°C , qu'il subit déjà une calcination à cette température lors de sa synthèse et que la matière organique solide se formant durant la réaction se dégrade avant 500°C . Il a donc été tenté de calciner la zircone sulfatée après réaction avec la cellulose. Nous avons introduit le catalyseur usagé dans une cellule de calcination dans un four tubulaire pour lui faire subir une montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 550°C pour être calciné pendant 2h. Le solide récupéré est ensuite analysé par diffraction des rayons X (Figure 50) puis réutilisé comme catalyseur pour la conversion de la cellulose (Tableau 35).

Tableau 35: Recyclage de ZrS par calcination (500mg de cellulose, 20g de *n*-BuOH, 40wt% de ZrS, 200°C , 1h).

Entrée	Catalyseur	Masse de catalyseur initial récupérée après calcination (wt%)	Aspect		Nombre de sites acides de Brønsted ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Liquéfaction de la cellulose* (%)	Rendement en lévulinate de <i>n</i> -butyle (%)
			Avant	Après			
1	ZrS	/	Blanc	/	332	88	15
2	Catalyseur usagé (Entrée 1) après calcination	83	Noir	Blanc	124	60-80	7-9
3	Catalyseur usagé (Entrée 2) après calcination	61	Noir	Gris	0	18	1

Après une première calcination et décomposition de la matière organique du catalyseur usagé, on constate que la masse de catalyseur récupérée ne correspond qu'à 83% de la masse de catalyseur initiale (Tableau 35, Entrée 2). Cette perte de masse s'explique en partie par la perte

de l'eau constituant le catalyseur initial (3-6wt%).

Le catalyseur retrouve sa couleur blanche initiale mais une adsorption d'ammoniac sur le solide après calcination révèle un nombre de sites acides très diminué de $124\mu\text{mol.g}^{-1}$ au lieu de $332\mu\text{mol.g}^{-1}$. Une analyse par diffraction des rayons X du solide ne révèle aucun changement significatif (Figure 50). Le catalyseur ainsi récupéré permet de convertir la cellulose avec un rendement de 7 à 9%, réduit par rapport à la première utilisation du catalyseur (Tableau 35, Entrée 2).

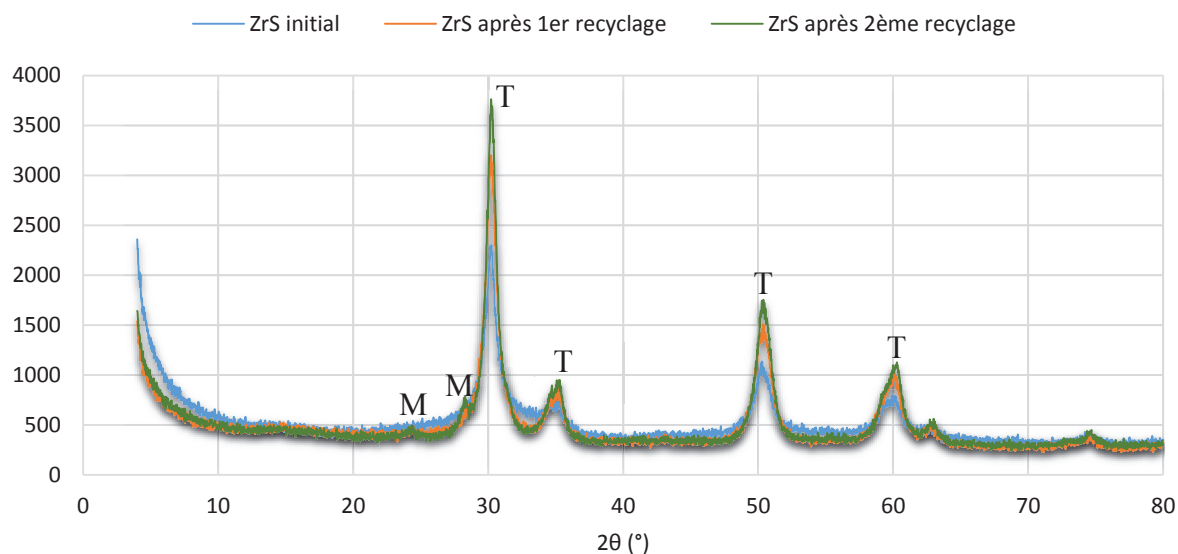


Figure 50: Diffractogramme de ZrS.

Une seconde calcination présente des effets beaucoup plus marqués (Tableau 35, Entrée 3). Ainsi, seulement 61wt% du catalyseur avant calcination sont récupérés. Le solide final ne parvient plus à adsorber l'ammoniac et n'est alors plus capable de liquéfier la cellulose efficacement et donc d'obtenir le lévulinate. Par diffraction des rayons X, des pics correspondants à la phase monoclinique (M) de la zircone sont apparus en plus de ceux caractéristiques de la phase tétraogonale (T) (Figure 50). D'après la littérature, autour de 600°C , la phase T responsable de l'acidité de la zircone a tendance à se transformer en phase M plus stable et de taille de cristallite plus grande¹²⁶. Cette transformation est connue pour être inhibée par la présence de sulfates sur la surface de l'oxyde métallique. Cela explique pourquoi ce changement de phase n'a pas été observé après l'étape de calcination de la synthèse du catalyseur et lors du premier cycle de recyclage, les sulfates étaient en quantité plus importante initialement qu'après la réaction dans le butanol.

Les analyses ont montré que la zircone sulfatée recyclée liquéfiait moins efficacement la cellulose et ne permettait pas d'atteindre un rendement équivalent au catalyseur avant réaction.

C'est encore plus le cas après la deuxième tentative de recyclage. Ce catalyseur, après calcination, est encore plus pauvre en phase tétraédrique, et ne permet que de très peu liquéfier la cellulose et former l'ester.

V. Conclusion

Le passage de l'utilisation de l'acide sulfurique à la catalyse hétérogène présente de nombreux avantages, mais son élaboration n'est pas toujours aisée. L'intérêt majeur de cette transposition étant de pouvoir récupérer le catalyseur après réaction pour potentiellement le réutiliser, cela devient même une nécessité pour pouvoir être compétitif sur le plan économique avec la catalyse homogène. En effet, les résultats obtenus dans ce chapitre avec des catalyseurs hétérogènes acides usuels sont bien loin de ceux obtenus avec l'acide sulfurique dans des conditions de réactions similaires pour une même masse de catalyseur et c'est pourquoi une étude de recyclage a été réalisée sur les deux catalyseurs les plus efficaces pour la conversion de la cellulose que sont la zircone sulfatée et les hétéropolyacides de type Keggin échangés au césium. Cependant, les tentatives de recyclage n'ont pas été concluantes. En cours de réaction de réaction, les deux catalyseurs avaient subi certains changements.

Durant la conversion de la cellulose en ester, les sels de césium ont perdu leur acidité en raison de l'empoisonnement de leurs sites acides par des dépôts organiques non liquéfiée, probablement des humines. Une lixiviation du catalyseur de 15 à 33 wt% selon les conditions de réaction affectant particulièrement les sites acides des catalyseurs a aussi été mise en évidence. Cependant l'empoisonnement des sites acides a permis en partie leur préservation. La calcination du catalyseur a eu pour résultat de complètement éliminer la matière organique piégée mais sa structure a subi une modification structurale. Ce changement est la raison qui empêche le recyclage efficace des hétéropolyacides.

La zircone sulfatée n'a pas subi de perte de masse significative au cours de la réaction et le catalyseur a conservé une partie de ses sites acides après son utilisation mais une légère lixiviation en soufre a pu être observée. Calciner la matière organique résiduelle a permis de réutiliser le catalyseur mais pour un plus faible rendement en ester.

Cependant, dans ce chapitre ont été présentés les premiers rendements en lévulines de butyle obtenus à partir de la conversion direct de la cellulose par catalyse hétérogène. De plus, les rendements obtenus en 1h de réaction sont dans la moyenne de ceux connus de la littérature pour la synthèse de lévulines à partir de cellulose. Enfin, des rendements équivalents à ceux

obtenus avec l'acide sulfurique ont été obtenus avec un temps de réaction de plusieurs heures. Toutefois, le lévulinate de *tert*-butyle n'a toujours pas pu être obtenu directement à partir de la cellulose.

En conclusion, cette étude a une fois de plus mis en évidence les difficultés rencontrées en utilisant la catalyse hétérogène pour convertir la biomasse. Les catalyseurs étudiés se sont montrés intéressants dans leur faculté à obtenir directement l'ester à partir de la cellulose, mais aucun protocole de réaction/recyclage en vue d'une réutilisation ne s'est montré approprié. Une étude complète sur l'utilisation des hétéropolyacides de type Keggin échangés par du césium pour la valorisation de la cellulose a néanmoins été réalisée, ouvrant la voie à de futures voies de recyclage.

CHAPITRE 6 – Synthèse des lévulines de butyle par estérification avec des isomères de butène

I. Introduction et état de l'art

Bien que permettant d'obtenir les lévulines de butyle de manière relativement efficace, l'alcoolyse de la cellulose comporte tout de même certains inconvénients. Tout d'abord, dans les conditions nécessaires à l'obtention des esters (200 à 300 °C), l'alcool a tendance selon sa structure à se déshydrater pour former l'éther et dans certains cas l'oléfine correspondante. Cette déshydratation s'accompagne de la formation d'eau qui peut être préjudiciable pour la formation de l'ester si la concentration dépasse une certaine limite. De plus, dans ces conditions les catalyseurs hétérogènes présentés précédemment ne sont pas stables car partiellement lixiviés ou empoisonnés dans le milieu réactionnel. Il s'agit d'un problème rencontré avec de nombreux catalyseurs solides. Dans la littérature à part certains travaux traitant de catalyseur au titane^{97, 127}, peu d'articles présentent une étude de recyclabilité du catalyseur après conversion de la cellulose.

La substitution de l'alcool par une autre espèce pouvant réagir avec la cellulose pourrait nous permettre de nous affranchir de ces problèmes, par exemple en travaillant à plus basse température, ou en évitant la formation d'eau.

En 2014 dans le but d'éviter la déshydratation de l'alcool et la formation d'eau, un brevet déposé par l'équipe fait état d'un procédé pour obtenir le lévulinate de *sec*-butyle dans un réacteur tubulaire à partir de cellulose en utilisant le 2-butène au lieu de traditionnellement le *sec*-butanol. L'oléfine fut utilisée dans ses conditions supercritiques avec de la cellulose imprégnée d'acide sulfurique à 170°C. L'équipe put ainsi obtenir un rendement de 14% en ester¹²⁸.

Précédemment, quelques études avaient décrit l'estérification des acides carboxyliques, majoritairement de l'acide acétique, par des oléfines (Tableau 36). Des acides solubles sont particulièrement utilisés. En 1968, Cova *et al* synthétisèrent des chloroacetates d'éthyle à partir de *n*-octène et de d'acide chloroacétique¹²⁹. Il semblerait que l'une des contraintes de l'estérification par une oléfine soit la production importante d'isomères non désirés de l'ester. Cette production de sous-produits est causée par la possibilité d'isomérisation de l'oléfine. Les auteurs ont obtenu ainsi plusieurs esters pour atteindre un rendement cumulé de 79%.

Tableau 36: Estérification d'un acide carboxylique par une oléfine.

Conditions	Acide, Conversion (%)	Produit, rendement (%)	Référence
60wt% 1-octene, 5wt% acide toluenesulfonique, 102°C, 20h	Chloro-acétique	2-Oc chloroacetate (44)	Cova <i>et al</i> , 1968 ¹²⁹
		3-Oc chloroacetate (22)	
		4-Oc chloroacetate (13)	
244wt% 1-butène (6,9 bars), 5wt% acide sulfurique, 100°C, 2h, eau/iso-octane/heptane	Lévulinique	Lévulinate de butyle	Fagan <i>et al</i> , 2003 ¹³⁰
	Formique	Formate de butyle	
51wt% 1-butène, 25wt% eau, 18wt% acide sulfurique, 80°C, 35bars	Lévulinique	Lévulinate de butyle (60%)	Sen <i>et al</i> , 2012 ²⁹
	Formique	Formate de butyle (49%)	
200wt% éthylène, 30wt% MCM-22/Al ₂ O ₃ , 200°C, 4h	Acétique	Acétate d'éthyle (25%)	Crane <i>et al</i> , 1999 ¹³¹
55wt% camphène, 13wt% composite Nafion/Silica, 80°C, 2h	Acétique (88%)	Acétate d'isobornile (88%)	Heidekum <i>et al</i> , 1999 ¹³²
70wt% 1-butène, 15wt% ZrS dopée au Mn/Fe, 70°C, 4h	Acrylique (62%)	Acrylate de <i>sec</i> -butyle (94%)	Essayem <i>et al</i> , 2007 ¹³³
300mol% 1-butène, 67mol% liquide ionique fonctionnalisés, 120°C, 4h	Acétique (91%)	Acétate d'éthyle (100 %)	Gu <i>et al</i> , 2004 ¹³⁴
10,7ml Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ dans eau, 1356vol% éthylène (300-2000 mol%), 47mol% vapeur d'eau, 150°C, 4h, 5bars	Acétique (92%)	Acétate d'éthyle (91 %)	Sano <i>et al</i> , 1993 ¹³⁵
20ml Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀ dans eau, 300mol% éthylène, 10mol% eau, 180°C, 6h, 10bars	Acétique	Acétate d'éthyle (44%)	Inoue <i>et al</i> , 1993 ¹³⁶

En 2003 Fagan *et al* brevetèrent une méthode d'estérification d'un mélange non purifié d'acide lévulinique et d'acide formique issu de la biomasse en présence de 1-butène et d'acide sulfurique¹³⁰. De nombreux solvants ont été étudiés comme l'eau, des hydrocarbures ainsi que le mélange des deux pour obtenir un milieu biphasique. L'intérêt de l'utilisation d'hydrocarbures comme solvant étant la possibilité de pouvoir utiliser directement en fin de réaction la totalité du milieu réactionnel en tant que carburant sans étape de purification préalable¹³⁰. L'utilisation de l'*iso*-octane comme solvant permet d'augmenter l'indice d'octane du mélange final ce qui est préférable pour empêcher une combustion anormale du carburant et éviter des pics de pression pouvant attaquer les pièces métalliques du moteur. L'usage de solvants apolaires peut réduire la solubilité des acides mais le lévulinate de *n*-butyle étant insoluble dans l'eau, cela facilite son extraction. Ce brevet est l'un des premiers travaux traitant de l'estérification de l'acide lévulinique par une oléfine mais ne reporte aucun rendement. Ce

n'est qu'en 2012 que Sen *et al* abordent de nouveau le sujet en présentant un procédé continu d'estérification de l'acide lévulinique par le 1-butène. L'intérêt de l'étude vient en outre du fait que l'acide lévulinique employé provient directement de l'hydrolyse acide de la cellulose. La majorité de l'eau a été préalablement évaporée mais elle reste encore présente à 25wt% et permet l'hydratation partielle du 1-butène en *sec*-butanol. Les auteurs parvinrent ainsi à obtenir 60% de lévulinate de *sec*-butyle et 49% de formate de *sec*-butyle, ce qui est néanmoins inférieur aux rendements obtenus à partir de l'alcool³⁴. Estérifier l'acide lévulinique directement après l'hydrolyse de la biomasse permet l'extraction plus aisée de l'acide lévulinique et de l'acide sulfurique sans avoir recours à un procédé de distillation.

Les intérêts de substituer un catalyseur homogène par un catalyseur hétérogène présentés dans le chapitre précédent font que quelques catalyseurs solides furent testés pour la réaction d'estérification d'un acide par une oléfine. En 1999, Crane *et al* avec une zéolithe MCM-22 supportée sur alumine estérifièrent de l'acide acétique avec de l'éthylène sans solvant mais avec une température très élevée de 200°C pendant 4h pour un faible rendement de 25%¹³¹. Par la suite Heidekum *et al* publièrent une étude complète sur l'estérification de camphène avec de nombreux acides carboxyliques pour une température et un temps de réaction deux fois plus faible que Crane *et al* en utilisant un polymère échangeur d'ions basé sur la structure du Nafion et étant déposé sur silice. Des rendements supérieurs à 90% furent ainsi obtenus¹³². L'estérification d'acide carboxylique avec des oléfines cycliques permet la formation d'esters d'intérêt pouvant servir de monomères pour la synthèse de nombreux polymères. C'est pourquoi contrairement au butène, l'estérification de ces alcènes par catalyse hétérogène a été particulièrement étudiée et notamment celle du camphène^{132,137,138,139}.

Un article de 2007 de Essayem *et al* décrit l'estérification par le 1-butène de l'acide acrylique catalysée par de la zircone sulfatée dopée au manganèse/fer. L'ajout de métaux n'a pas permis d'augmenter le rendement en ester mais permis d'augmenter la stabilité du catalyseur. Une sélectivité pratiquement totale en ester avec une conversion de 62% de l'acide fut obtenue à 70°C au bout de 4h. Une autre étude fut réalisée sur l'estérification par le 1-butène de nombreux acides aliphatiques mais employant cette fois-ci des liquides ioniques avec de très bons rendements supérieurs à 90%¹³⁴. Contrairement à certains acides homogènes et hétérogènes, les liquides ioniques fonctionnalisés ne sont pas corrosifs, et immiscibles avec de nombreux solvants organiques ce qui rendrait leur extraction et recyclage plus facile.

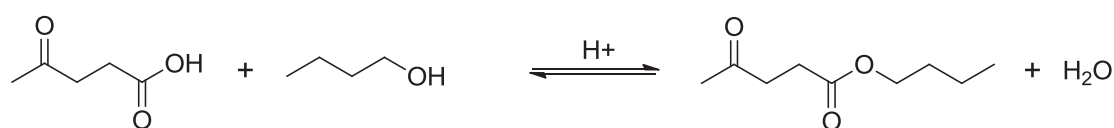
En ce qui concerne l'utilisation d'hétéropolyacides, en 1993 Sano *et al* utilisèrent un sel acide

de césium de l'acide 12-tungstophosphorique pour l'estérification par l'éthylène de l'acide acétique à 150°C pour obtenir en 4h de réaction un rendement en ester et une conversion de l'acide de l'ordre de 90%¹³⁵. Ils ont observé qu'utiliser l'eau comme additif permet de former l'alcool correspondant et d'augmenter la durée de vie du catalyseur. De plus, ils constatèrent qu'augmenter la pression augmentait le rendement en ester. La même année Inoue *et al* réalisèrent une étude similaire avec le même type de catalyseur mais avec des rapports acide/oléfine plus élevés pour un rendement à 180°C plus faible de 44%¹³⁶.

Le butène présente certains avantages par rapport au butanol. Tout d'abord, le butanol est obtenu industriellement par hydratation indirect du butène (excepté pour le *n*-butanol qui est formé par hydroformylation du propylène). S'affranchir de ces étapes de synthèses présenterait donc un avantage certain. Mais l'avantage de substituer l'alcool par l'oléfine consiste surtout à pouvoir travailler dans un milieu exempt d'eau. Non seulement on supprime ainsi la formation d'eau provenant de la déshydratation du solvant, mais on empêche aussi la formation d'eau lors de la réaction d'estérification ce qui réduit potentiellement l'hydrolyse de l'ester en acide lévulinique.

La possibilité de former directement les lévulinates de butyle à partir de la cellulose et de l'oléfine a été rarement décrite dans la littérature et seuls quelques rares articles présentent l'estérification de l'acide lévulinique avec des isomères de butène^{29,130}. C'est pourquoi il est apparu préférable d'étudier préalablement l'estérification en milieu oléfinique de l'acide lévulinique avant d'aborder le cas de la cellulose.

Estérification à partir du *n*-butanol



Estérification à partir du 1-butène

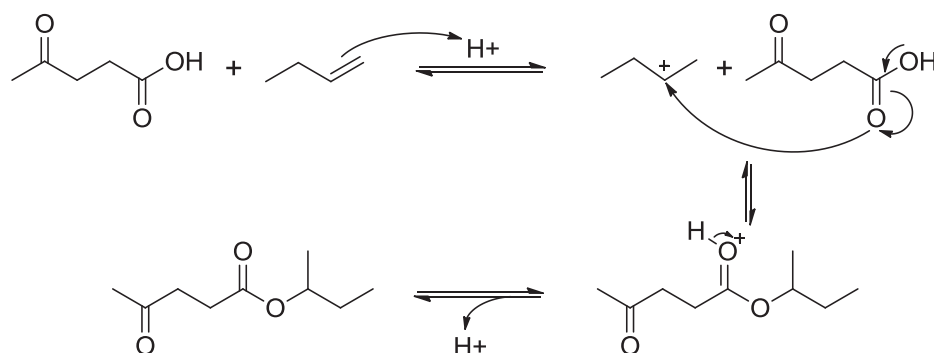


Figure 51: Comparaison de l'estérification par un alcool et une oléfine de l'acide lévulinique.

Cette partie de la thèse a donc pour objectif d'étudier en profondeur l'utilisation de butènes pour la formation de lévulinates de butyle, d'abord à partir de l'acide lévulinique puis de la cellulose. Un des enjeux est d'utiliser un milieu réactionnel plus favorable aux catalyseurs solides et à la formation du lévulinate de *tert*-butyle. Les isomères utilisés dans cette étude sont le 1-butène et l'*iso*-butène. En raison de la stabilité thermodynamique des carbocations formés par protonation des butènes, les lévulinates attendus respectivement en utilisant ces oléfines sont le lévulinate de *sec*-butyle et le lévulinate de *tert*-butyle¹⁴⁰. Il est à noter qu'il s'agit des deux isomères de lévulinate de butyle les plus difficilement synthétisables par alcoolyse de la cellulose.

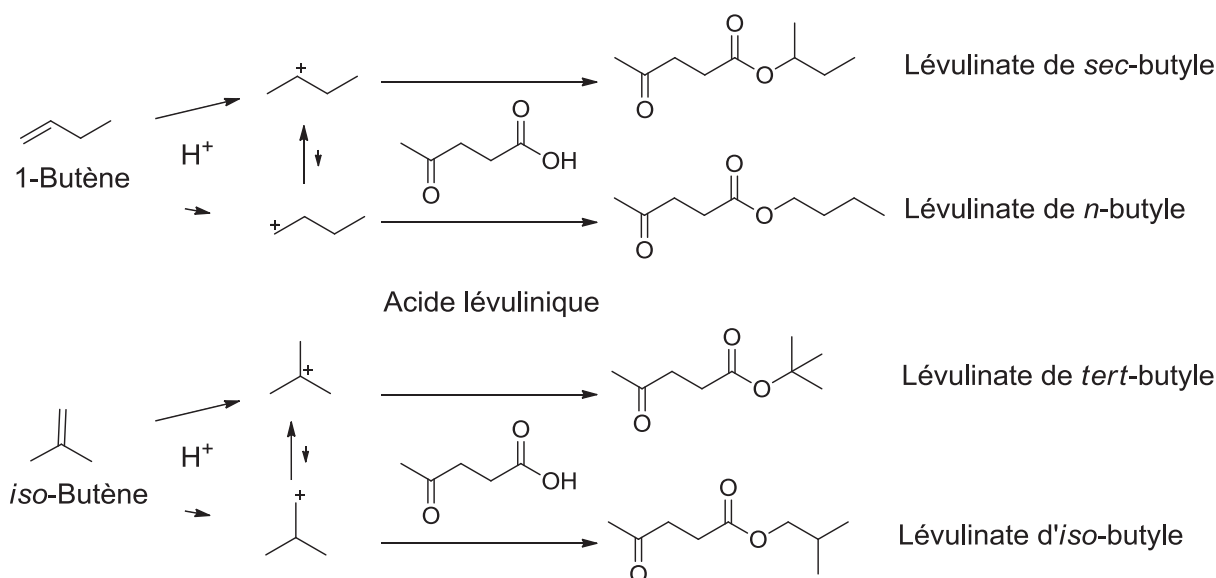


Figure 52: Réactivité supposée des isomères de butène.

II. Réactivité de l'acide lévulinique avec le 1-butène

1. Etude de l'effet du solvant

Le seul isomère de butène utilisé pour des réactions d'estérification dans la littérature est le 1-butène, c'est donc par cette oléfine que nous avons commencé cette étude et notamment en utilisant l'acide sulfurique, plus facile à mettre en œuvre. De la littérature, nous avons retenu que les oléfines polymérisent facilement et peuvent avoir du mal à se solubiliser dans le milieu réactionnel. Mais certains paramètres de réaction peuvent réduire ces effets néfastes. Utiliser l'eau comme additif permet d'hydrater in-situ une partie de l'oléfine et aussi d'allonger la durée de vie du catalyseur¹³⁵ même si en trop grande quantité elle peut hydrolyser l'ester formé. Travailler au-dessus de la pression autogène semble augmenter la solubilité de l'oléfine¹³⁵ et la grande malléabilité des liquides ioniques¹³⁴ et des hétéropolyacide^{135,136} en font des candidats très intéressants pour ce type de réaction. Essentiellement, les études présentes dans la

littérature ont été réalisées sans solvant même si l'ajout de solvant organique semble faciliter l'extraction des esters avec un léger ajout d'eau.

Le brevet de Fagan *et al* décrit précédemment¹³⁰ ne fait mention d'aucun rendement mais met en avant l'utilisation d'hydrocarbures comme solvants. De ce brevet, nous nous sommes inspirés des quantités d'oléfines utilisées ainsi que des paramètres de temps et de température. Pour la quantité d'acide sulfurique, nous nous sommes basés sur l'étude de Sen *et al*²⁹.

Nous avons d'abord essayé la réaction sans solvant, et un rendement intéressant de 51% en lévulinate de *sec*-butyle a été obtenu à 100°C en 2h de réaction (Figure 53). Néanmoins, dans l'objectif ultérieur d'utiliser la cellulose comme réactif, cas dans lequel un solvant sera nécessaire, nous avons étudié une large gamme de solvants. Les résultats sont présentés sur la Figure 53.

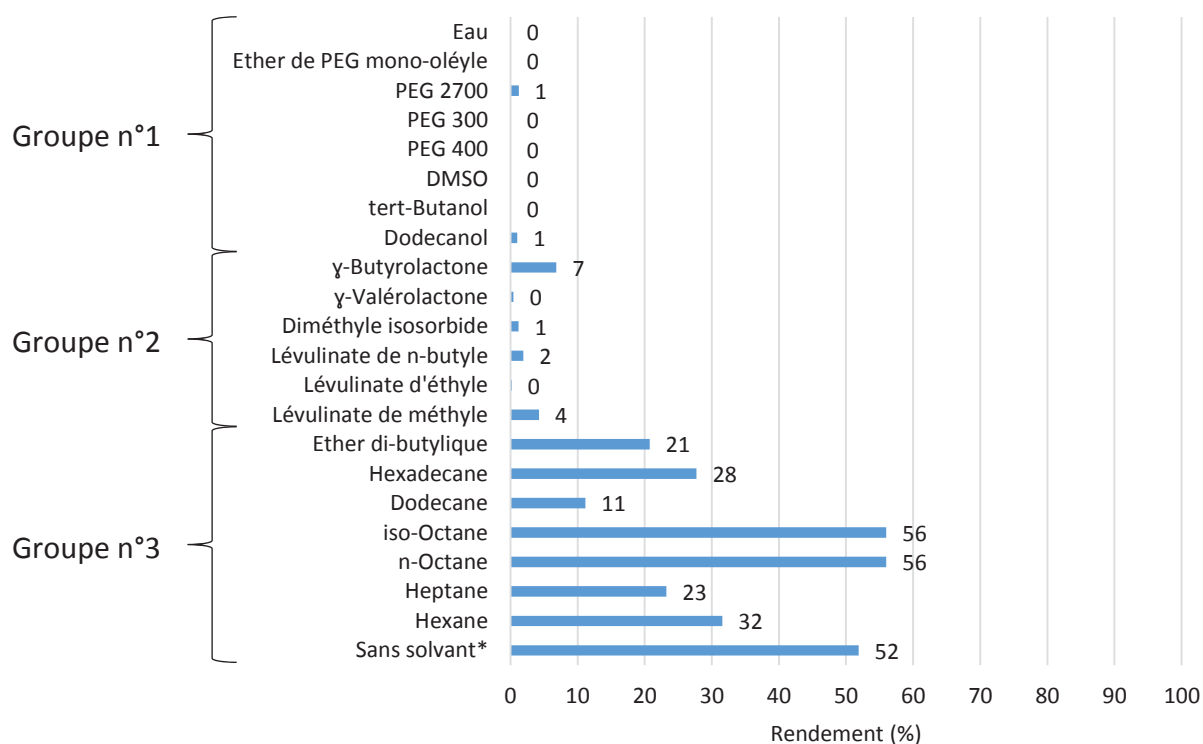
1.1. Estérification dans les solvants purs

Nous avons ainsi pu classer les solvants en trois groupes :

- Le premier groupe est composé des solvants solubles dans l'eau avec entre autres, des polyéthylènes glycol (PEG) et des alcools. Leur utilisation n'a pas pu permettre d'obtenir un rendement significatif en ester (Figure 53).
- Le deuxième groupe est composé des solvants issus de la biomasse et de polarité différente au groupe précédent. Ces solvants non toxiques sont aussi respectueux de l'environnement que ce soit durant leur utilisation ou leur élaboration. Ils peuvent accroître l'aspect « chimie verte » de la réaction étudiée. Cependant, ils n'ont permis d'obtenir que de faibles rendements en lévulinate de *sec*-butyle (Figure 53).
- Le troisième groupe est constitué de solvants hydrocarbonés. Ceux-ci ont permis d'obtenir de bons rendements en esters lévulinique allant même jusqu'à reproduire ceux obtenus en absence de solvant (Figure 53).

En comparant la réactivité de ces trois groupes de solvants, il est clair que le troisième groupe présente les meilleurs rendements en ester (Figure 53). Tous les hydrocarbures étudiés ont donné l'ester désiré alors que seulement de rares solvants polaires l'ont permis. La raison étant qu'il est très difficile pour un solvant polaire de solubiliser une oléfine telle que le 1-butène. Il en résulte un milieu biphasique où la surface de contact entre l'oléfine et les acides lévulinique et sulfurique est limitée. Dans un solvant apolaire comme par exemple l'*iso*-octane, l'oléfine est entièrement miscible mais cette fois-ci c'est l'acide lévulinique et l'acide sulfurique qui ne

le sont pas. Pourtant les rendements obtenus dans les hydrocarbures et particulièrement dans l'*iso*-octane sont bien supérieurs à ceux du premier groupe. La raison probable est que dans le cas de solvant polaire, l'acide sulfurique se retrouve dilué alors qu'il est fortement concentré car présent dans une phase non miscible dans le cas de l'utilisation de solvant apolaire. Dans ce dernier, une forte concentration en catalyseur et en oléfine se retrouve alors en contact avec l'acide lévulinique comme c'est le cas pour l'acide lévulinique sans solvant, ce qui peut expliquer les rendements identiques. La solubilisation de l'oléfine permet néanmoins de la préserver en partie de réactions incontrôlées. Pourtant les rendements obtenus pour l'utilisation des différents alcanes sont différents. De plus il ne semble n'y avoir aucune corrélation entre la structure de l'hydrocarbure utilisé comme solvant et le rendement. Cependant, le meilleur rendement a été obtenu à la fois dans l'octane et l'*iso*-octane qui ont comme point commun leur formule brute.



*15ml d'acide lévulinique, 150wt% 1-butène, 5wt% H₂SO₄

Figure 53: Conversion de l'acide lévulinique en lévulinate de *sec*-butyle (500mg d'acide lévulinique, 500wt% de 1-butène, 20wt% d'H₂SO₄, 15ml de solvant, 100°C, 2h).

Les rendements obtenus dans les hydrocarbures C₈ et particulièrement dans l'*iso*-octane moins cher que l'octane (du moins à l'échelle du laboratoire) sont intéressants et sont aussi élevés que l'estérification de l'acide lévulinique sans solvant. L'utilisation d'hydrocarbures comme solvant est un bon moyen pour une future utilisation de l'ester comme base carburant en faisant abstraction de l'étape de purification du produit. Cependant, pour un autre domaine d'utilisation

comme par exemple la chimie de spécialités, l'utilisation d'un solvant CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) tel que l'*iso*-octane est préjudiciable pour le développement d'un tel procédé. Parmi les solvants du premier et deuxième groupe, c'est la γ -butyrolactone et les esters lévuliniques qui ont permis d'obtenir les rendements les plus élevés de 2 à 7 %. Cependant l'utilisation du lévulinate de *n*-butyle comme solvant n'est pas pertinente car celui-ci est capable de se transformer en lévulinate de *sec*-butyle dans les conditions de réaction. Ce dernier, quant à lui, est stable.

A noter que lors de l'utilisation de la γ -butyrolactone comme solvant, il a été observé une coloration brune de la solution en fin de réaction, mais une analyse GC-MS ainsi qu'une analyse par RMN ^1H et ^{13}C n'a pas permis d'identifier l'origine de cette dégradation (voir spectres en Annexes).

Pour tenter de valoriser l'utilisation de ces solvants biosourcés face à l'*iso*-octane, nous avons réalisé de nombreux tests pour essayer d'augmenter leur miscibilité avec l'oléfine. Dans un premiers temps par l'utilisation d'additifs et dans un second temps par le mélange de solvants.

1.2. Etude de l'effet de la présence d'additifs

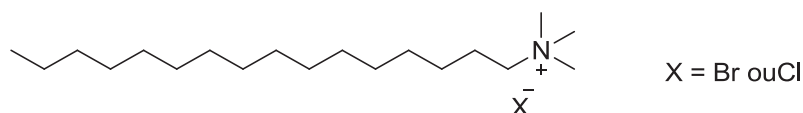


Figure 54: Halogénure d'hexadécyle triméthyle ammonium.

Des sels d'ammonium ont été employés comme additifs, ces sels sont généralement utilisés en tant qu'agent de transfert de phase. Un agent de transfert de phase est employé pour des réactions faisant intervenir une phase aqueuse et une phase organique. En tant que sel, ces agents sont ioniques et solubles dans une phase aqueuse et leur particularité vient de leur chaîne carbonée hydrophobe (Figure 54). Ce composé ionique a pour rôle de former une paire d'ions avec le réactif hydrophile pour faciliter son transfert dans la phase organique et sa réaction avec le réactif hydrophobe. Dans le cas d'une estérification, la paire d'ion serait alors formée avec l'anion lévulinate qui devrait réagir ensuite en tant que nucléophile. Cependant, dans le cas d'une estérification par une oléfine, cette dernière ne comportant aucun site électrophile, ne peut en aucun cas être la cible d'une attaque nucléophile par l'ion lévulinate. C'est pourquoi ici, le bromure et chlorure d'hexadécyle triméthyle ammonium ont seulement été utilisés pour tenter de diminuer la polarité des solvants biosourcés pour augmenter la solubilisation de l'oléfine.

L'ajout d'additif aux solvants polaires n'a dans aucun cas permis d'augmenter significativement le rendement en ester (Tableau 37). La raison étant que ces sels ne sont pas adaptés à une utilisation conjointe avec l'acide sulfurique et qu'ils n'ont pas joué le rôle espéré.

Tableau 37: Utilisation d'additifs (500mg d'acide lévulinique, 500wt% de but-2-ène, 20wt% d' H_2SO_4 , 15ml de solvant, 100°C, 2h.

Additif \ Solvant	Rendement en lévulinate de <i>sec</i> -butyle (%) dans				
	Eau	γ -Valérolactone	γ -Butyrolactone	Lévulinate de méthyle	Diméthyle isosorbide
Sans	0	0	7	4	1
90mg Bromure d'hexadécyle triméthyle ammonium	0	0	/	2	2
90mg Chlorure d'hexadécyle triméthyle ammonium	0	0	1	2	2

1.3. Mélange de solvants

Devant les faibles rendements obtenus dans les solvants issus de la biomasse comparés à l'*iso*-octane, nous avons ensuite essayé des mélanges de solvants avec l'*iso*-octane pour réduire les quantités mises en jeu. L'utilisation conjointe d'un solvant du premier groupe avec l'hydrocarbure n'a pas permis d'obtenir le lévulinate de *sec*-butyle quels que soient les rapports utilisés. En ce qui concerne les solvants provenant de la biomasse composant le deuxième groupe, aucun résultat ne s'est révélé convainquant, excepté l'utilisation du lévulinate de méthyle. Un rendement de 11% en ester a été obtenu dans un mélange lévulinate/*iso*-octane de rapport volumique 90/10 au lieu de 4% sans l'utilisation de l'alcane. Les rendements obtenus étant toutefois toujours nettement inférieurs à ceux observés dans les hydrocarbures.

Malgré sa nature d'hydrocarbure non biosourcé le rendant peu adapté à la valorisation de la biomasse, l'*iso*-octane démontre une intéressante faculté en tant que solvant. C'est pourquoi nous l'avons retenu pour la suite de l'étude avec la γ -butyrolactone comme solvant d'intérêt pour l'estérification de l'acide lévulinique. Bien que les rendements obtenus dans la γ -butyrolactone soient faibles, il s'agit des plus élevés obtenus parmi les solvants biosourcés. Son étude parallèle à l'*iso*-octane permettra néanmoins de comparer l'efficacité de ces deux solvants opposés par leur moment dipolaire et donc par les espèces chimiques qui leur est possible de solubiliser.

2. Augmentation de la quantité d'oléfine

D'après une analyse GC-MS, le 1-butène a tendance à former lors de la réaction des dimères, des trimères et possiblement d'autres hydrocarbures de taille plus importante mais non détectables par GC. C'est pourquoi il est important d'apporter à la réaction un excès en oléfine pour pouvoir réagir en partie avec l'acide lévulinique. De plus dans le cas de l'utilisation de solvant, utiliser un excès d'oléfine permet d'augmenter sa concentration dans le milieu réactionnel ou, même si l'oléfine n'est pas soluble, d'augmenter sa probabilité de contact avec les autres réactifs. Augmenter l'excès en oléfine permettrait donc d'augmenter les rendements. Dans les mêmes conditions que précédemment, c'est-à-dire à 100°C pendant 2h, nous sommes passés d'un excès en 1-butène de 500wt% par rapport à l'acide lévulinique, à un excès de 3000wt%.

Tableau 38: Augmentation de l'excès de 1-butène (500mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% de 1-butène, 20wt% d' H_2SO_4 , 100°C, 2h).

Entrée	Solvants	Rendement (%)	Acide lévulinique converti (%)
1	Sans solvant*	50	70
2	γ -Butyrolactone	7	53
3	iso-Octane	80	100

* 150wt% 1-butène, 5wt% H_2SO_4

Comme présenté dans le Tableau 38, il a ainsi été mesuré un rendement de 80% (contre 56% précédemment) en lévulinate de *sec*-butyle avec une conversion totale de l'acide lévulinique dans l'*iso*-octane. Cependant, dans la γ -butyrolactone et la réaction sans solvant, aucune augmentation significative du rendement n'a pu être observée. Nous avons néanmoins conservé cette stœchiométrie pour la suite de l'étude.

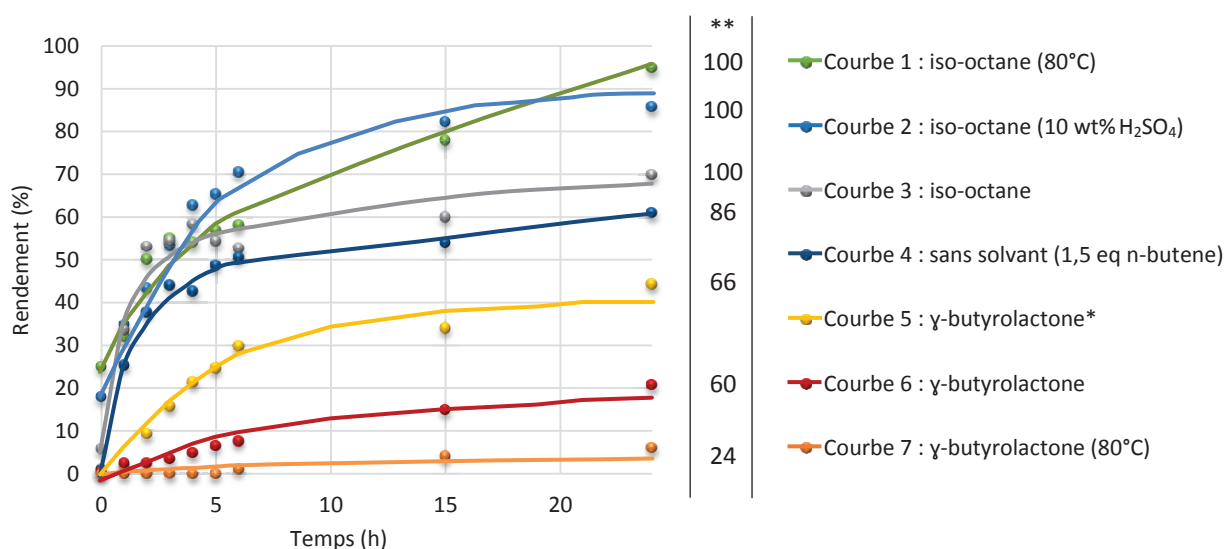
3. Etude de l'effet du temps de réaction

Le temps de réaction a ensuite été augmenté et le rendement en lévulinate de *sec*-butyle a été suivi au cours du temps par prélèvement et analyse chromatographique. Pour cela de nouvelles conditions de réaction précisées dans la Figure 55 ont été utilisées. Les rendements obtenus par analyse des échantillons prélevés en cours de réaction sont plus faibles que ceux obtenus précédemment pour un même temps de réaction en raison du prélèvement de réactif et de catalyseur durant le processus.

Le faible rendement en ester obtenu précédemment dans la γ -butyrolactone laissait supposer des conditions de réaction moins favorables que dans l'*iso*-octane. Cette supposition est vérifiée ici en mesurant la formation du produit au cours du temps (Figure 55). Au bout de 24h à 100°C,

seulement 21% d'ester sont formés pour 40% de conversion en acide lévulinique (Figure 55, Courbe 6) alors que dans les mêmes conditions, un rendement de 70% est obtenu dans l'*iso*-octane (Figure 55, Courbe 3). En plus d'un rendement élevé dépassant celui obtenu sans solvant (Figure 55, Courbe 4), l'hydrocarbure permet une conversion totale de l'acide lévulinique comme le montre l'analyse GC-MS, HPLC et un contrôle visuel constatant la disparition de la phase aqueuse.

Dans la γ -butyrolactone, en prolongeant le temps de réaction jusqu'à 48h, le rendement s'accroît à 30% (donnée non présente sur la Figure). Il a été supposé précédemment que la faible vitesse de réaction dans la γ -butyrolactone était due à une trop faible concentration en acide sulfurique et lévulinique. Et en effet, lors du suivi cinétique la concentration du catalyseur a été divisée par deux en raison de l'augmentation du volume de solvant qui est passé de 15 à 30 ml, un rendement de 2% en ester a été obtenu au bout de 2h (Figure 55, Courbe 6) au lieu des 7% observés précédemment (Figure 55). En diminuant la température de réaction pour tenter d'augmenter la solubilité de l'oléfine, un rendement de seulement 6% en 24h a été obtenu (Figure 55, Courbe 7).



*(1500g d'acide lévulinique, 20wt% H₂SO₄) ** Conversion de l'acide lévulinique

Figure 55: Influence de l'effet du temps de réaction (500mg d'acide lévulinique, 30ml de solvant, 3000wt% de 1-butène, 20wt% d'H₂SO₄, 100°C).

de 53% est rapidement obtenu puis continue d'augmenter légèrement au cours du temps pour atteindre finalement un rendement de 70% au bout de 24h (Figure 55, Courbe 3). L'acide sulfurique étant très concentré en raison de son immiscibilité, sa concentration a été diminuée. On constate alors une vitesse de réaction plus faible avec seulement 43% de rendement après 2h de réaction, mais au bout de 24h un rendement de 86% est obtenu (Figure 55, Courbe 2).

Diminuer la température de réaction a permis d'obtenir un rendement pratiquement total en lévulinate de *sec*-butyle après 24h (Figure 55, Courbe 1) alors que dans le cas de la γ -butyrolactone, diminuer la température de réaction a pour effet de diminuer le rendement (Figure 55, Courbe 7). Dans les deux cas, l'augmentation du rendement final s'explique par une meilleure sélectivité de la réaction et donc une dégradation moins importante de l'acide lévulinique. Cette dégradation a été parfois suspectée par l'apparition de produits non identifiables et par la coloration jaune de la solution aqueuse en fin de réaction.

Pour résumer, la meilleure sélectivité de 95% et conversion de 100% ont donc été obtenues dans l'*iso*-octane en 24h à 80°C. Dans la γ -butyrolactone, un maximum de 30% de rendement avec une conversion de 70% de l'acide lévulinique ont pu être obtenus, mais au bout de 48h. Dans les deux solvants, aucun produit secondaire n'a pu être correctement identifié.

Au vu de l'augmentation des rendements dans l'*iso*-octane en diminuant la température (Figure 55, Courbe 1), la réaction a de nouveau été réalisée pour un temps de réaction de 2h pour mesurer le rendement obtenu sans prélèvement. Il a ainsi été mesurée la conversion totale de l'acide lévulinique en lévulinate de *sec*-butyle dans l'*iso*-octane en seulement 2h à 80°C (Tableau 39, Entrée 3). Comme observé précédemment, diminuer la concentration en acide sulfurique diminue la cinétique de réaction (Tableau 38, Entrée 4). Il semble qu'augmenter la quantité d'oléfine dans le cas de l'*iso*-octane permette d'augmenter grandement la réactivité avec l'acide lévulinique. Mais l'oléfine étant insoluble dans l'acide lévulinique et la γ -butyrolactone, son augmentation dans ces conditions n'augmente que légèrement la surface de contact entre les réactifs ce qui n'a aucun impact significatif sur le rendement en ester obtenu. Il est intéressant de noter que comme dans la γ -butyrolactone, la réaction sans solvant nécessite un plus grand apport d'énergie thermique que la réaction dans l'*iso*-octane. En effet, sans solvant et à 80°C seulement 20% de rendement ont pu être obtenus (Tableau 39, Entrée 1).

Tableau 39: Conversion en 2h avec de nouveaux paramètres (500mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% de 1-butène, 20wt% d' H_2SO_4 , 2h).

Entrée	Solvants	Température (°C)	Rendement (%)	Acide lévulinique converti (%)
1	Sans solvant*	80	20	60
2	γ -Butyrolactone	80	0	32
3	<i>iso</i> -Octane	80	100	100
4	<i>iso</i> -Octane**	80	90	100
5	<i>iso</i> -Octane	60	24	/

* 150wt% 1-butène, 5wt% H_2SO_4 ** 10wt% H_2SO_4

En conclusion, la faculté pour la γ -butyrolactone de solubiliser l'acide sulfurique mais pas le 1-

butène a pour conséquence de grandement diminuer la surface de contact entre les réactifs et le catalyseur. Cela a pour effet de diminuer l'efficacité de la réaction. Augmenter la concentration en acides sulfurique et lévulinique permet ainsi une meilleure conversion de l'acide lévulinique (Figure 55, Courbe 5) jusqu'à obtenir les concentrations maximales où le solvant a été supprimé ce qui permet ainsi d'obtenir de meilleurs rendements (Figure 55, Courbe 4).

Dans la réaction avec l'*iso*-octane, la forte concentration de l'acide sulfurique dans la phase de l'acide lévulinique et la capacité du solvant d'être entièrement miscible avec l'oléfine permet d'obtenir de hauts rendements en ester rapidement en raison de la surface de contact importante entre les acides et l'oléfine (Figure 55, Courbe 3). Cependant l'acide lévulinique qui est très rapidement converti, forme en plus de l'ester des produits secondaires qui n'ont pas pu être identifiés par GC-MS et HPLC. C'est pourquoi la température a été diminuée pour ralentir la réaction et la rendre plus sélective. Ce qui nous a permis d'obtenir un rendement de 100% en lévulinate de *sec*-butyle en 2h (Tableau 39, Entrée 3). Mais une température trop basse réduit considérablement le rendement en ester (Tableau 39, Entrée 5).

Après avoir réussi à obtenir une conversion totale de l'acide lévulinique en lévulinate de *sec*-butyle, l'objectif est de continuer l'étude à l'estérification de l'*iso*-butène pour la formation du lévulinate de *tert*-butyle.

III. Conversion de l'acide lévulinique avec l'*iso*-butène

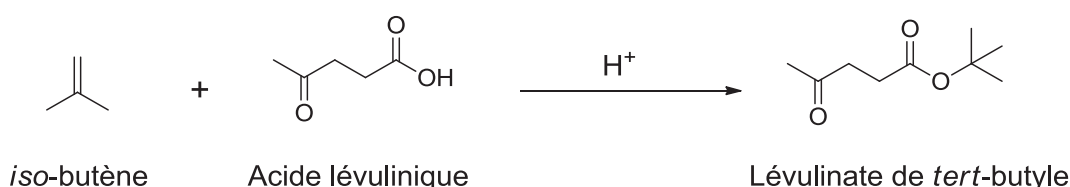


Figure 56: Estérification de l'acide lévulinique en lévulinate de *tert*-butyle.

1. Etude préliminaire de reproduction des conditions de la littérature avec l'*iso*-butène

En reprenant les conditions de la littérature^{29,130}, c'est-à-dire réaliser la réaction à 100°C, en 2h avec 20wt% de H₂SO₄ et 500wt% d'oléfine, les rendements obtenus avec l'utilisation de l'*iso*-butène sont plus faibles que ceux obtenus avec le 1-butène (Tableau 40, Entrées 1-2). De plus en fin de réaction deux phases sont visibles dans les conditions sans solvant et dans la γ -butyrolactone. L'analyse de ses phases révéla que la phase de densité la plus faible est composée d'oligomère d'*iso*-butène alors qu'à l'inverse, le 1-butène principalement liquide durant la réaction était majoritairement gazéifié lors de l'ouverture du réacteur. La seconde phase est

constituée de l'acide lévulinique et de ses produits. Dans le cas de l'*iso*-octane (Tableau 40, Entrée 2), les oligomères d'*iso*-butène sont miscibles dans le solvant, la deuxième phase présente en fin de réaction est dense, brune et correspond à l'acide lévulinique qui s'est dégradé. Il semblerait donc que les conditions d'estérification utilisées favorisent la polymérisation de l'*iso*-butène au détriment de son estérification (Figure 57).

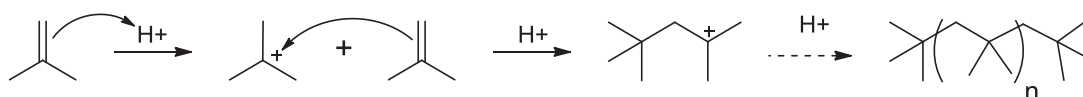


Figure 57: Polymérisation de l'*iso*-butène.

Pour pallier cette polymérisation, les conditions retenues pour l'estérification avec le 1-butène ont été utilisées en augmentant la quantité d'oléfine pour qu'une partie puisse éventuellement réagir avec l'acide lévulinique. Dans l'*iso*-octane et la γ -butyrolactone, les mêmes observations ont pu être faites concernant la nature des phases en fin de réaction (Tableau 40, Entrées 4-5), le rendement en ester a cependant très nettement augmenté, notamment dans la γ -butyrolactone.

Tableau 40: Estérification de l'acide lévulinique avec l'*iso*-butène (500mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 20wt% d' H_2SO_4 , 100°C, 2h).

Entrée	Solvant	H ₂ O (wt%*)	<i>iso</i> -butène (wt%*)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)	Observation
1	γ -Butyrolactone	0	500	11	44	2 Phases
2	<i>iso</i> -Octane			8	100	2 Phases
3	Sans solvant**		55	60	1 Phase	
4	γ -Butyrolactone	200	3000	41	53	2 Phases
5	<i>iso</i> -Octane			23	100	2 Phases
6	Sans solvant***		35	40	2 Phases	
7	γ -Butyrolactone	200	3000	18	41	1 Phase
8	<i>iso</i> -Octane			20	20	1 Phase

* Fraction massique par rapport à la quantité d'acide lévulinique

** 150wt% *iso*-butène, 5wt% H_2SO_4

*** 150wt% *iso*-butène, 7wt% H_2O , 5wt% H_2SO_4

Pour l'acide lévulinique pur (Tableau 40, Entrée 3), il a été observé une augmentation importante du rendement en lévulinate de *tert*-butyle et la disparition de la phase oléfinique. Cependant des analyses GC-MS ont montré la présence importante de chaînes oléfiniques composées de motif d'*iso*-butène dans le mélange réactionnel. Des tests de solubilité ont révélé qu'en plus du lévulinate de *tert*-butyle, les lévulinates de *n*- et *sec*-butyle étaient miscibles au *n*- et *iso*-butène en toutes proportions et même à des températures en dessous de 0°C. La formation de l'ester en quantité suffisante a donc permis de solubiliser l'acide lévulinique et l'oléfine, ceci grâce au large excès d'oléfine utilisé. L'augmentation du rendement pour la

réaction sans solvant pourrait juste être liée à une augmentation de la quantité de réactif, mais pourrait aussi être due à l'ester formé en début de réaction qui en tant que solvant permettrait une amélioration du rendement lors de la suite de la réaction.

Pour pouvoir inhiber l'apparition de la phase oléfinique et donc la polymérisation de l'*iso*-butène, nous avons ajouté de l'eau au milieu réactionnel. Il en a résulté une diminution du rendement en ester dans l'acide lévulinique ce qui empêcha le peu d'ester formé de solubiliser l'oléfine (Tableau 40, Entrée 6). Dans le cas de l'utilisation de la γ -butyrolactone et de l'*iso*-octane comme solvant, une seule phase fut observée en fin de réaction. Une analyse GC-MS a permis l'identification d'une quantité conséquente de *tert*-butanol dans la phase liquide provenant de l'hydratation de l'*iso*-butène. Une baisse de rendement importante a été détectée dans la γ -butyrolactone, une raison possible serait l'instabilité de l'ester en présence d'eau (Tableau 40, Entrée 7). Dans l'*iso*-octane, le rendement en lévulinate ne fut en rien modifié par la présence d'eau, l'ester étant automatiquement extrait dans l'*iso*-octane après sa formation et ainsi protégé de l'hydrolyse (Tableau 40, Entrée 8).

Il est intéressant de constater qu'en utilisant l'*iso*-butène pour estérifier l'acide lévulinique, la γ -butyrolactone permet d'obtenir un rendement plus élevé en ester que dans l'*iso*-octane (Tableau 40). C'est pourquoi notre attention s'est principalement portée sur la γ -butyrolactone en commençant par réaliser plusieurs essais pour tenter de trouver un compromis entre le large excès d'oléfine permettant d'augmenter la surface de contact avec l'acide lévulinique mais polymérisant en une phase immiscible au solvant, et l'ajout d'eau comme co-solvant inhibant cette polymérisation mais hydrolysant l'ester.

2. Estérification dans la γ -butyrolactone

2.1. Etude de l'effet de la concentration en eau

Les résultats présentés ci-dessous montrent bien qu'utiliser un large excès d'oléfine a permis d'augmenter le rendement en ester lévulinique dans la γ -butyrolactone (Tableau 41, Entrées 1-2). Cependant, bien que l'ajout d'eau permette d'obtenir un milieu réactionnel homogène sans diminuer le rendement pour 1500wt% d'*iso*-butène (Tableau 41, Entrées 1,3 et 5), son utilisation même en présence d'un large excès d'oléfine diminue de manière très importante la quantité d'ester obtenue (Tableau 41, Entrées 2, 4, 6-8). Nous avons donc étudié d'autres moyens d'optimiser l'estérification de l'acide lévulinique avec l'*iso*-butène.

Tableau 41: Estérification dans la γ -butyrolactone en présence d'eau (500mg d'acide lévulinique, 15ml de γ -butyrolactone, 20wt% d' H_2SO_4 , 100°C, 2h).

Entrée	H ₂ O (wt%*)	iso-Butène (wt%*)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)	Observation
1	0	1500	11	44	2 Phases : incolore + jaune
2	0	3000	41	53	2 Phases : incolore + jaune
3	100	1500	10	41	1 Phase : incolore
4	100	3000	21	47	1 Phase : incolore
5	200	1500	9	42	1 Phase : incolore
6	200	3000	18	41	1 Phase : jaune
7	400	3000	22	41	1 Phase : incolore
8	400	4500	29	46	1 Phase : incolore

* Fraction massique par rapport à la quantité d'acide lévulinique

2.2. Etude de l'effet de la concentration en acide sulfurique et de la température

Dans le but de réduire la polymérisation de l'oléfine pour favoriser sa réactivité avec l'acide lévulinique, il a été étudié l'impact que pourrait avoir la diminution de la concentration en acide sulfurique et de la température (Tableau 42).

Tableau 42: Variation de la concentration en acide sulfurique et de la température (500mg acide lévulinique, 15ml de γ -butyrolactone, 3000wt% d'iso-butène, 2h).

Entrée	H ₂ SO ₄ (mg-wt%)	Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)	Observation
1	25-5	120	19	30	1 Phase jaune
2	100-20	100	41	53	2 Phases : incolore + jaune
3	50-10	100	29	51	1 Phase incolore
4	25-5	100	32	47	1 Phase incolore
5	100-20	80	39	49	1 Phase incolore
6	50-10	80	45	57	1 Phase incolore
7	25-5	80	49	56	1 Phase incolore

En diminuant la température, la formation de la phase d'oléfine polymérisée a été très largement réduite sans compromettre l'estérification de l'acide lévulinique (Tableau 42, Entrées 2 et 4) alors qu'en l'augmentant, la formation de l'ester a été défavorisée (Tableau 42, Entrée 1).

Nous avons ensuite réduit la concentration en acide sulfurique à 100°C ce qui a eu pour effet de diminuer le rendement en ester (Tableau 42, Entrées 2-4) alors qu'en réduisant en même temps la température nous avons pu au contraire augmenter la formation de lévulinate (Tableau 42, Entrées 5-7). En travaillant à faibles températures et concentration limitée en acide sulfurique, il semble que nous arrivons à totalement empêcher la polymérisation de l'*iso*-butène, les oligomères de butène étant seulement détectés sous forme de traces. L'*iso*-butène étant connu pour être un bon nucléophile en raison de la grande stabilité de son carbocation formé par protonation, les faibles concentrations d'acide sulfurique utilisées sont suffisantes pour catalyser la réaction en activant l'oléfine.

2.3. Etude de l'effet de la concentration en acide lévulinique

Nous avons aussi réalisé des essais sur des quantités jusqu'à 7 fois plus importantes d'acide lévulinique mais tout en conservant la concentration en acide sulfurique. Les fractions massiques d'oléfine introduites dans le réacteur en sont devenues relativement faibles en raison de la limitation volumique de l'autoclave. Par rapport à la quantité d'acide lévulinique introduite de 3,5g, 400wt% d'oléfine correspondent environ à la quantité d'oléfine utilisée dans les essais précédents (3000wt% d'oléfine pour 0,5g d'acide lévulinique). Les résultats obtenus (Tableau 43), montrent que seulement 1wt% d'acide sulfurique est suffisant pour catalyser la réaction jusqu'à son équilibre et permet d'obtenir seulement un milieu monophasique en fin de réaction. En effet, à 100°C et pour 400wt% d'oléfine (Tableau 43, Entrée 3), le rendement obtenu est proche de celui obtenu précédemment (Tableau 42, Entrée 7) et après 2h de réaction le rendement n'augmente pas.

Tableau 43: Augmentation des concentrations en acide lévulinique (15ml de γ -butyrolactone, 3000wt% d'*iso*-butène, 3,5g d'acide lévulinique, 1wt% d' H_2SO_4 , 2h, 80°C).

Entrée	<i>iso</i> -Butène (wt%)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)
1	200	24	37
2	300	37	53
3*	400	39	51
4	500	42	48
5	600	43	54
6**	400	0	21

* Suivi cinétique sur 24h, rendement maximal obtenu après 2h de réaction

** Sans catalyseur

Il est donc possible de former le produit voulu en travaillant avec un milieu très concentré en réactif, ce qui n'est jamais un point négligeable. Cette réactivité particulière de l'*iso*-butène à

faible concentration en catalyseur ayant augmenté de manière importante les rendements en lévulinate de *tert*-butyle, nous l'avons ensuite étudié en remplaçant la γ -butyrolactone par l'*iso*-octane.

3. Comparaison de réactivité des solvants

3.1. Estérification avec l'*iso*-octane

En diminuant drastiquement la concentration en acide sulfurique pour la réaction d'estérification de l'acide lévulinique par l'*iso*-butène dans l'*iso*-octane, nous avons pu observer une augmentation importante des rendements en lévulinate de *tert*-butyle (Tableau 44, Entrées 1-2). Diminuer également la température pour obtenir les mêmes conditions que précédemment avec la γ -butyrolactone permet d'améliorer de nouveau le rendement jusqu'à 88% en ester en 2h de réaction (Tableau 44, Entrée 3).

Tableau 44: Diminution de la concentration en acide sulfurique avec l'*iso*-octane (15ml d'*iso*-octane, 500mg d'acide lévulinique, 3000wt% d'*iso*-butène, 2h).

Entrée	H ₂ SO ₄ (mg-wt%)	Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)	Observation
1	100-20	100	23	100	2 Phases : incolore + résidu marron
2	25-5	100	73	85	1 Phase incolore
3	25-5	80	88	100	1 Phase incolore

Il semble donc bien que comme pour le *tert*-butanol, l'*iso*-butène est beaucoup plus réactif que ses isomères et que diminuer l'apport d'énergie au milieu réactionnel permette d'améliorer la sélectivité de la réaction. C'est pourquoi davantage d'expérimentations ont été réalisées pour tenter d'adapter la température en fonction du solvant utilisé.

3.2. Adaptation de la température aux solvants

Nous avons diminué légèrement la température de la réaction jusqu'à 80°C dans la γ -butyrolactone et nous avons observé une augmentation du rendement (Figure 58, Entrée 1) mais une diminution plus importante de la température pour un temps de réaction de 2h est nuisible à la formation de l'ester avec 27% de rendement en lévulinate de *tert*-butyle. Il a été observé précédemment que dans la γ -butyrolactone à 100°C, le rendement à l'équilibre en ester était obtenu après 2h de réaction, mais ce n'est plus le cas à basse température. A 25°C, nous avons réalisé un suivi cinétique et cela a permis d'identifier précisément le temps de réaction optimal dans la γ -butyrolactone. Un rendement de 60% en lévulinate a ainsi été obtenu après 4h30 de

réaction à 25°C.

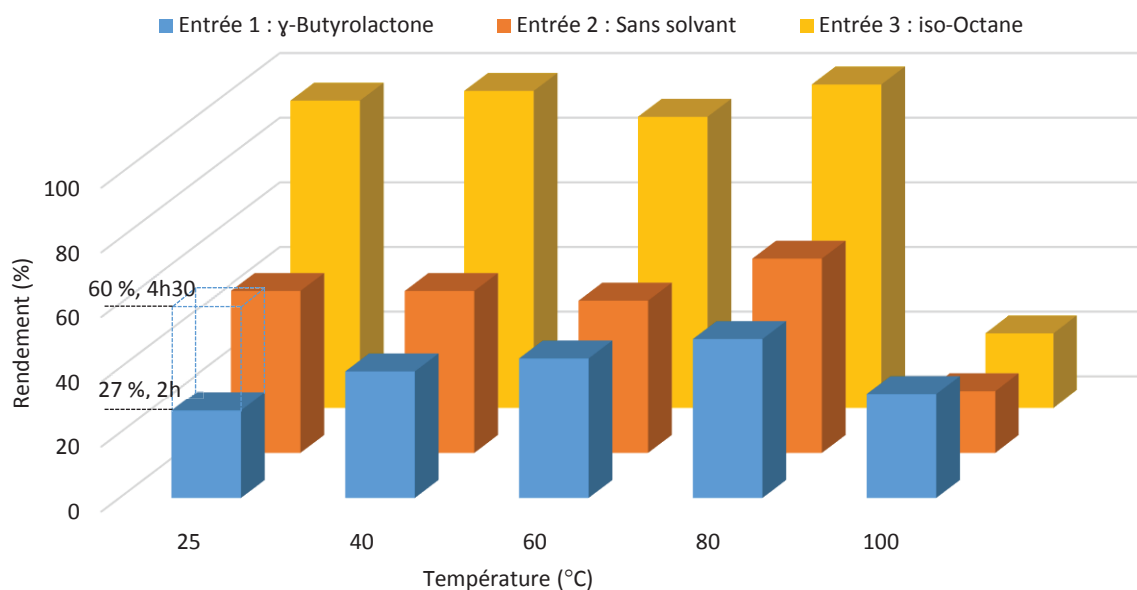


Figure 58 : Comparaison de la réactivité des solvants en fonction de la température (15ml de solvant, 3000wt% d'iso-butène, 5wt% d' H_2SO_4 , 2h).

Dans l'iso-octane et l'acide lévulinique, nous avons réalisé la réaction à 25°C et cela a permis d'obtenir des rendements du même ordre de grandeur que ceux obtenus à température plus élevée et une sélectivité pratiquement totale de l'acide lévulinique en lévulinate. Notamment, 50% de rendement en lévulinate de *tert*-butyle ont été obtenus sans solvant à 25°C. En diminuant la température de réaction on parvient ainsi à inhiber complètement la dégradation de l'acide lévulinique et la polymérisation de l'iso-butène sans le besoin comme pour la γ -butyrolactone d'augmenter le temps de réaction pour atteindre l'équilibre thermodynamique.

Le fait que nous ayons pu effectuer la réaction à température ambiante nous a permis de la transposer dans des flacons en verre sur plaque d'agitation magnétique et ainsi observer visuellement les changements physiques du milieu réactionnel. L'agitation magnétique dans le flacon a permis d'obtenir les mêmes rendements que ceux obtenus dans le réacteur autoclave. Il a pu ainsi être observé et vérifié la miscibilité et non-miscibilité des différentes espèces telles que présentées jusqu'à maintenant. L'iso-octane ne solubilise absolument pas les acides lévulinique et sulfurique contrairement à la γ -butyrolactone. Les oléfines ne sont en aucun cas miscibles à l'acide lévulinique ou à la γ -butyrolactone mais sont entièrement miscible à l'iso-octane et aux isomères de lévulinate de butyle en toute proportion et même à des températures de -40°C. Par ailleurs, dans le cas de la réaction sans solvant qui est biphasique en début de réaction en raison de l'immiscibilité de l'acide et de l'oléfine, il fut observé une homogénéisation du mélange réactionnel après seulement 10min de réaction. La raison de cette

miscibilité comme présenté précédemment étant que la quantité d'ester formée à ce moment-là, est suffisante pour agir comme solvant de l'acide et de l'oléfine. Le rendement en lévulinate de *tert*-butyle formé après 10min de réaction lors de l'homogénéisation du milieu étant de 30% au lieu d'environ 50% après 2h de réaction.

4. Comparaison de réactivité des oléfines

Devant cette réactivité intéressante de l'*iso*-butène à température ambiante, les mêmes conditions ont été employées pour la synthèse du lévulinate de *sec*-butyle avec le 1-butène en espérant observer une augmentation du rendement malgré leur réactivité différente. Cependant, une faible concentration en acide sulfurique ne permet pas d'observer la formation de l'ester du 1-butène (Tableau 45, Entrées 3-4). L'ajout d'eau comme co-solvant qui s'était montré relativement intéressant à haute température avec l'*iso*-butène n'a eu non plus aucun effet positif sur la réaction (Tableau 45, Entrées 5-6). Seule la réactivité particulière de l'*iso*-butène permet donc de travailler à de faibles températures et concentration en catalyseur (Tableau 45, Entrées 1-2).

Tableau 45: Comparaison de la réactivité des isomères de butène (500 mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% de butène, 2h).

Entrée	Oléfine	Solvant	H ₂ O (wt%*)	H ₂ SO ₄ (mg-wt%*)	Température (°C)	Rendement en lévulinate de butyle (%)	Conversion de l'acide lévulinique (%)
1	<i>iso</i> -Butène	<i>iso</i> -Octane	0	25-5	80	88	100
2		γ -Butyrolactone	0	25-5	80	49	56
3	1-butène	<i>iso</i> -Octane	0	25-5	80	0	100
4		γ -Butyrolactone	0	25-5	80	0	100
5		<i>iso</i> -Octane	100	100-20	100	0	/
6		γ -Butyrolactone	100	100-20	100	1	100

* Fraction massique par rapport à la masse d'acide lévulinique

Dans les meilleures conditions de réaction propres à chaque oléfine et notamment sans l'utilisation de solvant, des rendements de 55% et 50% respectivement pour la synthèse du lévulinate de *sec*-butyle et du *tert*-butyle ont été obtenus. Suite à cela une extraction liquide/liquide a été réalisée (protocole en Annexes) et le lévulinate de *tert*-butyle a pu être isolé avec des puretés supérieures à 97% que ce soit après sa formation à 25, 40, 60 ou 80°C. Le lévulinate de *sec*-butyle n'a quant à lui pas pu être isolé avec des puretés supérieures à 80% sans avoir recours à une étape de distillation.

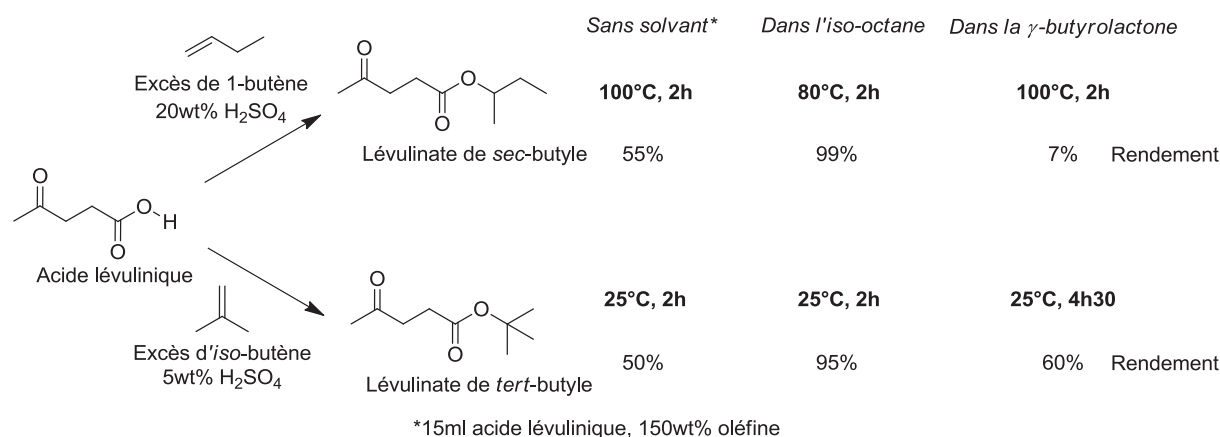


Figure 59: Bilan d'estérification catalysée par H₂SO₄ de l'acide lévulinique avec les isomères de butène (500mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% d'oléfine).

Devant la conversion pratiquement totale de l'acide lévulinique en lévulinate en présence de H₂SO₄ avec les deux oléfines étudiées, en accord avec nos objectifs nous avons ensuite étudié la substitution de l'acide sulfurique par un catalyseur hétérogène potentiellement stable et réutilisable avant de chercher à convertir la cellulose avec les isomères de butène.

IV. Estérification par catalyse hétérogène

1. Comparaison de la réactivité des oléfines en présence d'un catalyseur hétérogène

Nous avons délibérément choisi d'étudier les mêmes catalyseurs que ceux utilisés lors des estérifications dans le butanol, pour comparer les deux milieux. De plus, en raison de la température plus faible à laquelle semble se produire la réaction avec les oléfines, nous avons ajouté à l'étude l'Amberlyst-15, un catalyseur solide acide de référence^{141, 142}, stable à ce niveau de température.

Dans un premier temps, les catalyseurs hétérogènes ont été testés avec le 1-butène et l'iso-butène dans les conditions précédentes ayant donné les meilleurs résultats (Figure 59).

Quelle que soit l'oléfine utilisée, la zircone sulfatée n'a pas permis d'obtenir de rendement significatif en ester (Tableau 46, Entrée 1), mais l'Amberlyst-15 et les sels de césium ont présenté des résultats intéressants. Avec l'iso-butène, 50% de rendement en lévulinate de tert-butyle ont été obtenus avec seulement 10wt% de Cs₂HPW₁₂O₄₀ ou de Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ quel que soit le solvant (Tableau 46, Entrées 2-3). En augmentant la concentration en catalyseur, cela ne nous a pas permis d'augmenter le rendement. Avec le 1-butène ces catalyseurs ont eu une efficacité moindre même avec une plus grande quantité de catalyseur, et la réaction ne s'est produite que dans l'iso-octane. Cependant, l'Amberlyst-15 s'est montrée particulièrement

efficace lors de l'estérification de l'acide lévulinique avec le 1-butène (Tableau 46, Entrée 4) et particulièrement dans la γ -butyrolactone. Cependant les catalyseurs hétérogènes et notamment l'Amberlyst-15 ont perdu leur intégrité physique rendant impossible leur recyclage. En effet, à la fin de la réaction, l'Amberlyst-15 a été difficilement récupérée sous la forme d'un goudron noir sur les parois du réacteur.

Tableau 46: Estérification par catalyse hétérogène (500mg d'acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% d'oléfine, 2h).

Entrée	Catalyseur	1-butène, 40wt% de catalyseur, 100°C Rendement en lévulinate de <i>sec</i> -butyle (%)		<i>iso</i> -Butène, 10wt% de catalyseur, 80°C Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	
		γ -Butyrolactone	<i>iso</i> -Octane (80°C)	γ -Butyrolactone	<i>iso</i> -Octane
1	ZrS	0	0	3	5
2	Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	0	28	52(50*)	50(53*)
3	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	0	30	49	51
4	Amberlyst-15	66	55	21	30

*20wt% catalyseur

L'*iso*-butène ayant montré une forte réactivité à 25°C avec H₂SO₄, cette température a donc de nouveau été employée pour éviter la dégradation des catalyseurs solides. Après avoir obtenu avec une pureté élevée le lévulinate de *tert*-butyle à partir de l'acide lévulinique sans solvant, les expérimentations suivantes ont uniquement été réalisées dans ces conditions. En plus de l'Amberlyst-15, Cs₂HPW₁₂O₄₀ a été retenu comme catalyseur au lieu de Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ pour la suite des expérimentations. En effet, l'*iso*-butène ayant démontré qu'il polymérisait de manière importante en présence d'une concentration relativement élevée d'acide sulfurique, l'utilisation de Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ a été privilégiée à Cs₂HPW₁₂O₄₀ pour éviter sa polymérisation.

A température ambiante dans le réacteur autoclave, nous avons ainsi obtenu des rendements en esters supérieurs à 50% avec de l'Amberlyst-15 qui a néanmoins perdu sa forme de billes pour former une poudre brune (Tableau 47, Entrée 1). L'utilisation de Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ a permis d'obtenir des rendements plus faibles d'environ 23% avec une légère coloration grise du catalyseur (Tableau 47, Entrée 2).

A noter que comme pour l'utilisation de H₂SO₄, des essais avec l'Amberlyst-15 et Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ ont été réalisés dans des flacons en verre pour observer l'évolution de l'aspect des catalyseurs et du milieu réactionnel au cours de la réaction. Cependant, l'agitation magnétique s'est montrée inadaptée pour mettre efficacement le catalyseur en suspension comme l'a montré la préservation de la mise en forme de l'Amberlyst-15 et les rendements

obtenus qui n'ont pas dépassé 5%. Il n'a donc pas été possible de reproduire la réaction dans les flacons et donc d'observer les changements opérés dans le milieu réactionnel.

Tableau 47 : Comparaison des catalyseurs hétérogènes en autoclave pour la synthèse du lévulinate de *tert*-butyle (15ml d'acide lévulinique, 3000wt% d'*iso*-butène, 2h).

Entrée	Catalyseur	Fraction massique de catalyseur (wt%)	Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)
1	Amberlyst-15	5	25	54
2	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	5	25	23
3	Amberlyst-15	5	40	76
4	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	5	40	47
5	Amberlyst-15	2	40	70
6	Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀	2	40	62

En accroissant la température jusqu'à 40°C, les rendements en ester ont augmenté jusqu'à atteindre 76% de lévulinate de *tert*-butyle avec l'Amberlyst-15 à partir de l'acide lévulinique sans solvant (Tableau 47, Entrée 3). Nous avons aussi réussi à diminuer la quantité de catalyseur utilisée jusqu'à 2wt% par rapport à l'acide lévulinique sans observer de diminution significative des rendements en ester (Tableau 47, Entrées 5-6). Une augmentation du rendement avec l'utilisation de Cs_{2,5}H_{0,5}PW₁₂O₄₀ a même été observée. Une étude de réutilisabilité des catalyseurs a ensuite été réalisée mais seulement avec l'*iso*-butène. En effet, des résultats non présentés ici ont montré que la réutilisation des catalyseurs après réaction avec le 1-butène n'a pas permis d'observer de nouveau la formation de l'ester (excepté avec l'Amberlyst-15 mais en faible proportion). L'important changement d'aspect des catalyseurs après réaction avec le 1-butène explique cette perte de réactivité.

2. Réutilisation des catalyseurs hétérogènes pour la synthèse du lévulinate de *tert*-butyle

Les catalyseurs hétérogènes utilisés pour l'estérification de l'acide lévulinique avec l'*iso*-butène ont été récupérés par filtration et lavés à l'acétone avant d'être laissés sécher à 40°C. Ils ont ensuite été réutilisés sans prétraitement.

L'Amberlyst-15 bien qu'ayant été récupérée sous forme de poudre brune a pu être efficacement réutilisée jusqu'à 6 fois avec un rendement moyen de 80% en lévulinate de *tert*-butyle à partir de l'acide lévulinique sans solvant avec moins de 2wt% de catalyseur (Figure 60, Entrée 1).

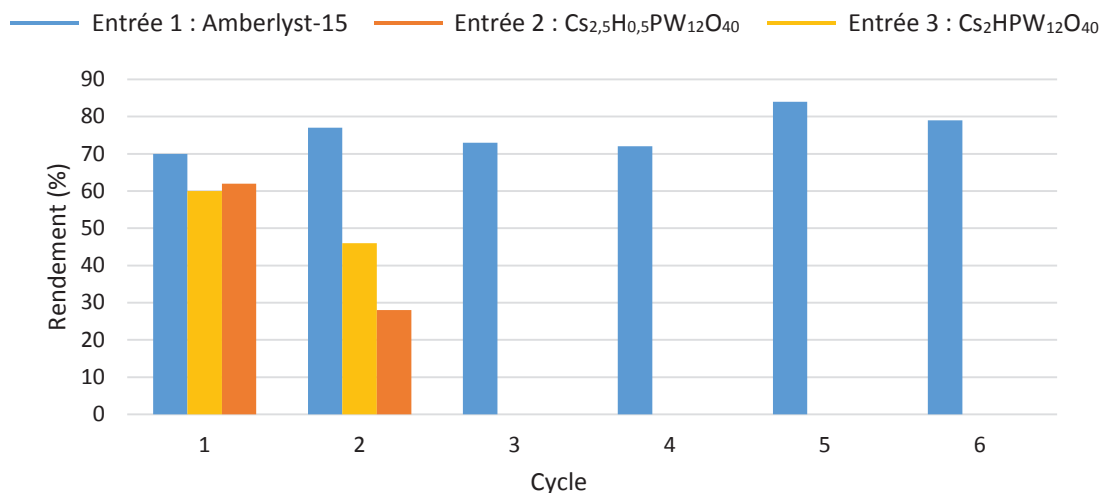


Figure 60: Réutilisation des catalyseurs hétérogènes (15ml d'acide lévulinique, 2wt% de catalyseur, 3000wt% d'iso-butène, 40°C, 2h).

Avec une quantité similaire à l'Amberlyst-15, les hétéropolyacides ne présentent plus d'activité catalytique lors de leur troisième utilisation (Figure 60, Entrées 2-3). De plus les sels de césium sont plus difficilement filtrés que l'Amberlyst-15 en raison de leur petite taille de particules et une partie du catalyseur n'a pas pu être extraite du filtrat par cette méthode. Nous avons observé la disparition pratiquement totale des sites acides des sels de césium après 3 utilisations contrairement à l'Amberlyst 15. Cette dernière se montre même plus efficace que l'acide sulfurique pour obtenir l'ester dans les mêmes conditions tout en permettant de réutiliser le catalyseur plusieurs fois.

Comme écrit dans le Chapitre 5, l'apparition de tungstène dans le filtrat par analyse élémentaire et la disparition des pics d'oxyde de tungstène par diffraction des rayons X nous permettent de conclure sur une lixiviation du catalyseur dans l'acide lévulinique.

V. Conversion de la cellulose

Au vu des rendements satisfaisants en esters obtenus par estérification de l'acide lévulinique avec les isomères de butène, nous avons ensuite étudié la réaction directement à partir de la cellulose. Nous avons donc utilisé les solvants retenus au début de ce chapitre que sont l'iso-octane et la γ -butyrolactone à différentes températures. Tous les essais ont été réalisés sur 24h avec suivi du rendement en ester par prélèvement toutes les heures ainsi que sur 24h sans prélèvement pour vérification du rendement. Le suivi de la réaction à différents temps a montré dans la majorité des cas que le rendement maximal est obtenu après environ 24h de réaction (Tableau 48 Entrées 7-8). C'est donc le temps standard de réaction qui a été fixé pour les essais suivants.

1. Conversion de la cellulose en lévulinate de *sec*-butyle

1.1. Conversion de la cellulose sans prétraitement

Une température de 200°C a été initialement utilisée, comme dans le cas des isomères de butanol. Dans l'*iso*-octane, un rendement de 9% en lévulinate de *sec*-butyle a été obtenu (Tableau 48, Entrée 1). Dans la γ -butyrolactone, aucune trace de l'ester n'a été détectée (Tableau 48, Entrée 2). La cellulose solide est en partie dispersible dans la γ -butyrolactone mais pas dans l'*iso*-octane. Cette différence de réactivité entre les solvants peut donc s'expliquer en raisonnant de la même manière que pour l'estérification de l'acide lévulinique. Cette affinité plus élevée de la cellulose dans la γ -butyrolactone peut expliquer ainsi la liquéfaction plus importante de la cellulose mesurée en fin de réaction.

Tableau 48: Conversion de la cellulose (500mg de cellulose, 30ml de solvant, 20wt% d' H_2SO_4 , 3000wt% de 1-butène, 24h).

Entrée	Solvant	Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>sec</i> -butyle (%)	Cellulose liquéfiée (%)
1	<i>iso</i> -Octane	200	9	63
2	γ -Butyrolactone	200	0	95
3	<i>iso</i> -Octane	150	15	65
4	<i>iso</i> -Octane	100	19	62
5	γ -Butyrolactone	100	5	39
6	<i>iso</i> -Octane (15ml)	100	18	61
7	<i>iso</i> -Octane (15ml, 15h)	100	14	51
8	<i>iso</i> -Octane (15ml, 6h)	100	9	28

En diminuant la température, le rendement en ester augmente (Tableau 48, Entrées 2-4). Il fut même possible de convertir la cellulose à une température de seulement 100°C avec un rendement en ester de 19%. La raison étant que la cellulose n'étant pas soluble dans l'*iso*-octane, elle est vulnérable à la dégradation à haute température. En diminuant la température, la conversion de la cellulose est alors plus sélective. Les mêmes observations ont été faites dans la γ -butyrolactone et 5% d'ester ont été obtenus à 100°C en 24h (Tableau 48, Entrée 5). Le volume de solvant adapté à des réactions en 24h a été réduit pour revenir à nos conditions standards sans observer de diminution du rendement (Tableau 48, Entrée 6)

Des essais de substitution de l'acide sulfurique par de la zircone sulfatée, des phosphotungstates de césium ou de l'Amberlyst-15 n'ont pas permis de convertir la cellulose en lévulinate ni d'observer une liquéfaction conséquente quelles que soient les conditions (données non

présentées ici).

1.2. Conversion de la cellulose prétraitée

Dans le brevet déposé par l'équipe en 2010 faisant état d'un procédé pour obtenir le lévulinate de *sec*-butyle directement à partir de la cellulose avec le but-2-ène supercritique, la cellulose avait été préalablement prétraitée. Un rendement de 14% en ester avait été obtenu à 170°C à partir d'une cellulose imprégnée d'acide sulfurique¹²⁸. Le protocole de mouillage de la cellulose décrit en Annexes a été utilisé pour imprégner la cellulose de catalyseur acide pour essayer de faciliter le contact entre la cellulose et le catalyseur.

Tableau 49: Conversion de cellulose prétraitée avec du 1-butène (600mg de (cellulose+catalyseur), 15ml d'iso-octane, 3000wt% de 1-butène, 100°C, 24h).

Entrée	Catalyseur de prétraitement	Rendement en lévulinate de <i>sec</i> -butyle (%)	Cellulose liquéfiée (%)
1	Aucun*	9	29
2	H ₂ SO ₄	14	43
3	CS ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	0	22
4	ZrS	0	10

*20wt% de catalyseur ajoutés après prétraitement

Nous avons préalablement imprégné la cellulose sans catalyseur et nous l'avons ensuite utilisé dans les conditions de réaction standard avec 20wt% d'acide sulfurique sans observer d'augmentation de sa liquéfaction ou du rendement en ester (Tableau 49, Entrée 1). Le rendement en ester obtenu est même plus faible que le rendement de 19% obtenu précédemment (Tableau 48, Entrée 4). En imprégnant la cellulose avec des catalyseurs susceptibles d'être actifs nous avons pu dans le cas de l'acide sulfurique obtenir des rendements équivalents à ceux obtenus sans prétraitement (Tableau 49, Entrée 2). Dans le cas du sel de césium et de la zircone sulfatée, aucun produit n'a pu être identifié (Tableau 49, Entrées 3-4).

Dans ces conditions, le prétraitement de la cellulose par imprégnation n'a donc pas permis d'augmenter les rendements en lévulinate de *sec*-butyle.

2. Conversion de la cellulose en lévulinate de *tert*-butyle

Les résultats précédents sur l'estérification par l'*iso*-butène ont démontré que cette oléfine n'était pas stable à des températures supérieures à 100°C ce qui n'est pas en adéquation avec les températures nécessaires à la conversion de la cellulose. Et en effet, tous les essais visant à convertir la cellulose en lévulinate de *tert*-butyle se sont soldés par l'absence totale de formation d'ester (Tableau 50). Quels que soient le solvant ou la température étudiée, le produit n'a pas

été obtenu malgré une liquéfaction importante de la cellulose dans la γ -butyrolactone (Tableau 50, Entrées 3-4). De l'eau a été utilisée comme co-solvant pour améliorer la dépolymérisation de la cellulose mais sans résultats positifs notables.

Tableau 50: Conversion de la cellulose avec de l'iso-butène (500mg de cellulose, 30ml de solvant, 3000wt% d'iso-butène, 24h).

Entrée	Solvant	H ₂ O (wt%*)	H ₂ SO ₄ (mg-wt%)	Température (°C)	Rendement en lévulinate de <i>tert</i> -butyle (%)	Cellulose liquéfiée (%)
1	<i>iso</i> -Octane	0	100-20	150	0	53
2		200	100-20	150	0	62
3		0	100-20	150	0	98
4		200	100-20	150	0	95
5	γ -Butyrolactone	0	100-20	100	0	8
6		200	100-20	100	0	12
7		200	200-40	100	0	18
8		0	20-5	100	0	10

* Fraction massique par rapport à la masse d'acide lévulinique

VI. Conclusion

En conclusion, il a été possible d'obtenir efficacement les esters lévuliniques à partir des isomères de butène et de l'acide lévulinique, que ce soit avec ou sans solvant. Le lévulinate de *tert*-butyle ne pouvant être obtenu par des conditions standards d'estérifications¹⁰⁹ a notamment été obtenu avec une très grande pureté à partir d'une très faible quantité d'acide sulfurique à température ambiante et sans solvant (Figure 61). Une différence significative de réactivité entre les deux oléfines a ainsi été observée.

L'utilisation du 1-butène nécessite une température et une concentration en acide sulfurique relativement élevée mais du même ordre de grandeur que les travaux présentés en début de chapitre et notamment ceux de Fagan *et al*¹³⁰ ainsi que de Sen *et al*²⁹. De plus, les rendements supérieurs à 99% en lévulinate de *sec*-butyle obtenus dans l'*iso*-octane (Figure 61) sont à notre connaissance les plus élevés à ce jour pour l'estérification de l'acide lévulinique avec une oléfine.

Ces rendements obtenus dans l'*iso*-octane résultent de sa capacité à être totalement miscible au 1-butène tout en étant immiscible à l'acide sulfurique et à l'acide lévulinique. Ainsi, l'oléfine fortement concentrée dans l'*iso*-octane réagit avec une phase composée majoritairement d'acide lévulinique possédant une très forte concentration en acide sulfurique. Ces conditions

permettent d'observer une forte conversion sélective de l'acide lévulinique. A l'inverse de l'*iso*-octane, dans la γ -butyrolactone, le 1-butène tout comme l'*iso*-butène sont non miscibles, contrairement à l'acide lévulinique et à l'acide sulfurique. On se retrouve alors avec une faible concentration des réactifs dans le solvant, ce qui aboutit à un très faible rendement de 7% pour un temps de réaction identique (Figure 61). Les rendements obtenus à partir de l'acide lévulinique sans solvant sont quant à eux bien meilleurs que ceux obtenus dans la γ -butyrolactone. Cela peut s'expliquer par la formation de l'ester qui en tant que potentiel solvant vert a la capacité d'être miscible avec les acides et le 1-butène. Ainsi, dès la formation de l'ester dans des conditions peu favorables, en agissant comme solvant sa présence va faciliter la suite de la réaction d'estérification et permettre ainsi l'augmentation du rendement en lévulinate.

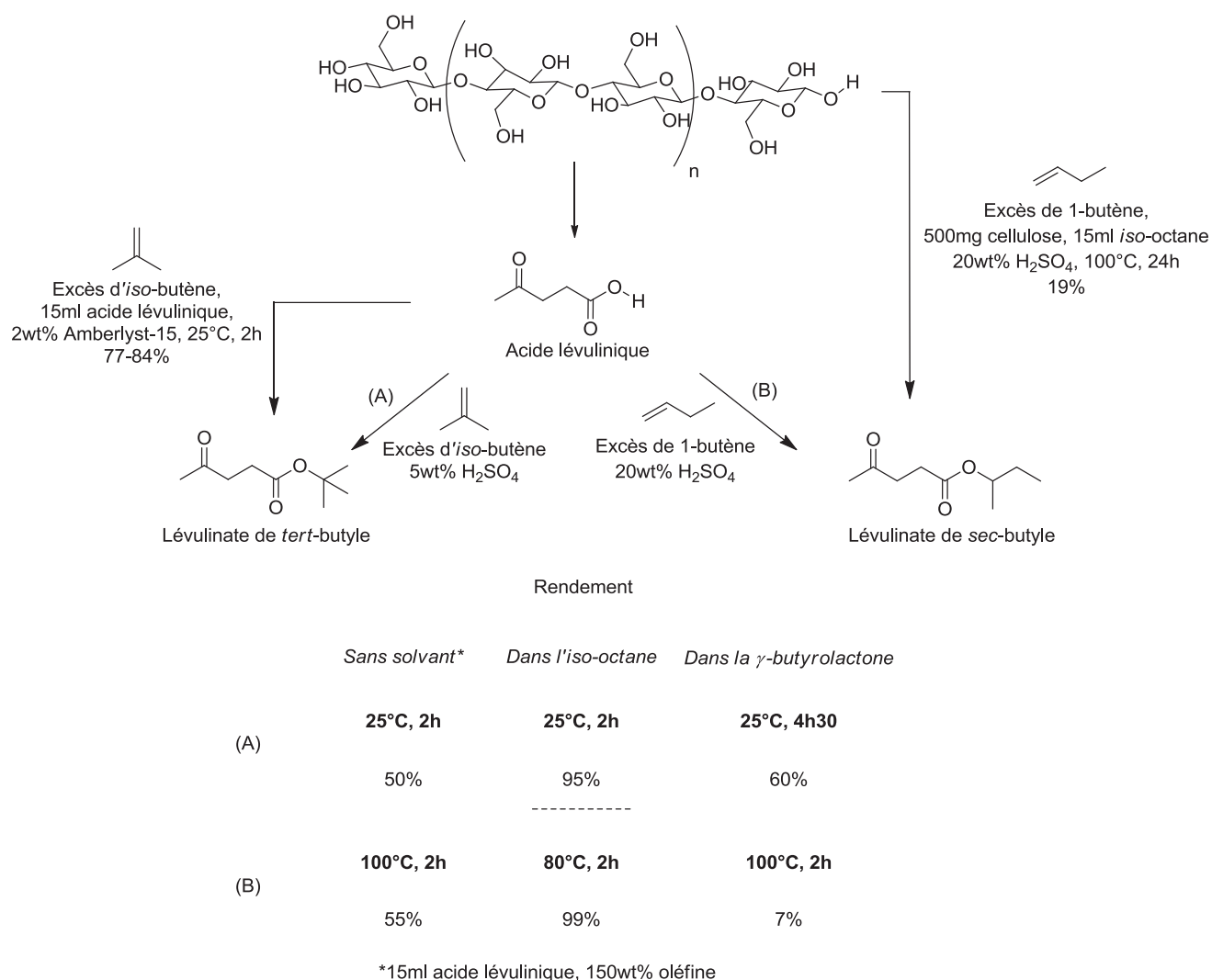


Figure 61: Bilan d'estérification de l'acide lévulinique avec les isomères de butène (500mg acide lévulinique, 15ml de solvant, 3000wt% d'oléfine).

En substituant le 1-butène par l'*iso*-butène, les premiers rendements de la littérature pour l'estérification de l'acide lévulinique avec cette oléfine ont été obtenus. Contrairement au 1-

butène et de manière similaire au cas du *tert*-butanol, cet isomère s'est révélé très réactif, et capable de polymériser en grande proportion en cas de température et de concentration en acide trop élevées. Réduire la valeur de ces paramètres a permis de réaliser la réaction d'estérification à température ambiante avec seulement 5wt% d'acide sulfurique. A notre connaissance, il n'existe pas dans la littérature de réaction d'estérification avec des oléfines capable d'être réalisée à 25°C avec des rendements aussi élevés en ester (Figure 61). Les arguments avancés précédemment pour expliquer la différence de réactivité des solvants pour former le lévulinate de *sec*-butyle s'appliquent aussi pour l'utilisation de l'*iso*-butène. Cependant, en utilisant l'*iso*-butène, des rendements de 60% ont été obtenus dans la γ -butyrolactone et la réaction ne nécessite qu'une faible concentration en H₂SO₄ et énergie thermique. La réactivité de l'*iso*-butène à 25°C nous a permis de substituer l'acide sulfurique par des catalyseurs hétérogènes. Les sels acides de césium de l'acide 12-tungstophosphorique ont ainsi pu être utilisés deux fois pour la synthèse du lévulinate de *tert*-butyle avant désactivation. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec l'Amberlyst-15 qui a pu être réutilisée jusqu'à 6 fois avec des rendements supérieurs à 80%. Ces rendements ont été obtenus à partir de l'acide lévulinique sans solvant et sont plus élevés que ceux obtenus à partir de l'acide sulfurique. Après une extraction liquide/liquide standard, le lévulinate de *tert*-butyle a pu être obtenu avec une pureté supérieure à 97%. Rappelons que lors de l'alcoolyse de la cellulose avec le *tert*-butanol, et même dans des conditions d'estérification standards à partir de l'acide lévulinique, aucun rendement significatif en lévulinate de *tert*-butyle n'avait été obtenu. Dans la littérature, en raison de conditions de réaction particulières, les méthodes de synthèse de cet ester ont généralement peu de considération pour le développement durable en raison de leurs coûts, de leur toxicité et des déchets produits. Le procédé présenté ici est donc un moyen simple et efficace d'obtenir le lévulinate de *tert*-butyle.

Pour la conversion directe de la cellulose en lévulinate par réaction avec les isomères de butène, l'*iso*-butène s'est montré inadapté en raison de son instabilité aux températures nécessaires pour convertir la cellulose. Cependant, le 1-butène a permis en présence d'H₂SO₄ de convertir la cellulose en lévulinate de *sec*-butyle dans l'*iso*-octane jusqu'à des rendements de 19% en 24h à 100°C. Même si le temps de réaction est plus long, ce rendement est néanmoins supérieur à celui obtenu en utilisant le *sec*-butanol comme agent d'estérification.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était d'étudier en détails la formation catalytique de lévulinate de butyle à partir de cellulose. Pour cela nous avons étudié et comparé la réactivité des isomères du butanol et des isomères du butène comme agents d'estérification, et ce en présence de catalyseurs acides liquides et solides.

Nous avons tout d'abord montré qu'en faisant réagir la cellulose dans les isomères de butanol sans catalyseur à 300°C, il est possible de liquéfier plus de 70% du réactif dans les alcools primaires et secondaire et 60% dans l'alcool tertiaire pour ainsi former principalement des poly ou oligomères solubles. Le *tert*-butanol a présenté une réactivité différente des autres isomères en se déshydratant à plus de 50% pour former majoritairement de l'*iso*-butène. Le solide non liquéfié et analysé en fin de réaction s'est révélé être composé de cellulose amorphe peu réactive et d'humines formées par la repolymérisation d'espèces initialement solubilisées. La température de réaction se révéla être le paramètre ayant le plus d'influence sur la liquéfaction de la cellulose par rapport par exemple à l'état des alcools.

La présence d'acide sulfurique a permis une liquéfaction pratiquement totale et plus sélective de la cellulose qui a abouti à la formation des esters lévuliniques désirés, excepté dans le *tert*-butanol qui fut totalement déshydraté. Les meilleurs rendements en lévulinate de *n*-butyle et en lévulinate d'*iso*-butyle de l'ordre de 50% ont été obtenus dans les alcools primaires à 200°C en seulement 30min de réaction avec 25wt% d'acide sulfurique. Les rendements en lévulinate de *sec*-butyle obtenu dans le *sec*-butanol ont été de l'ordre de 14%. Une étude approfondie sur la différence de réactivité des alcools a mis en évidence une dégradation non-contrôlée de la cellulose liquéfiée compétitive de son estérification. Cette réactivité non désirée s'est révélée être plus prédominante dans l'alcool secondaire que dans les alcools primaires, réactivité pouvant expliquer les différences de rendement.

En présence de catalyseurs hétérogènes acides de Brønsted, de plus faibles rendements en esters ont été obtenus en gardant la différence de réactivité entre alcools primaires, secondaire et tertiaire. Comme avec l'utilisation d' H_2SO_4 , le lévulinate de *tert*-butyle n'a pas pu être obtenu. Les meilleurs rendements de l'ordre de 15% ont été obtenus à 200°C en 1h de réaction dans les alcools primaires en présence de zircone sulfatée et de sels acides de césium de l'acide 12-tungstophosphorique. Ces rendements sont intéressants au vu de ceux connus de la littérature pour la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène avec d'autres alcools. Il a même été possible avec l'utilisation de $\text{Cs}_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}$ d'obtenir en 6h de réaction des rendements

relativement similaires à ceux obtenus avec H₂SO₄. Cependant, une faible stabilité des catalyseurs a pu être observée et les tentatives de recyclage ne se montrèrent pas concluantes.

L'utilisation des isomères de butène, notamment le 1-butène et l'*iso*-butène a été étudiée pour l'estérification de l'acide lévulinique, préalablement à l'étude de la conversion de la cellulose. Après avoir comparé l'efficacité de nombreux solvants, deux d'entre-eux (opposés de par leurs caractéristiques) se sont montrés convenables pour l'estérification de l'acide lévulinique. En présence d'H₂SO₄, l'*iso*-octane s'est révélé efficace pour solubiliser entièrement l'oléfine sans solubiliser les acides lévulinique et sulfurique, permettant ainsi d'assurer une surface de contact élevée entre tous les réactifs et former les produits attendus. La γ -butyrolactone s'est montrée incapable de solubiliser l'oléfine mais capable de solubiliser entièrement les acides lévulinique et sulfurique aboutissant à des rendements moins importants que dans l'*iso*-octane. En étudiant la formation du lévulinate de *sec*-butyle et de *tert*-butyle obtenus respectivement à partir du 1-butène et de l'*iso*-butène, une différence importante de réactivité fut observée.

Dans l'*iso*-octane, le 1-butène a permis la formation de lévulinate de *sec*-butyle avec plus de 99% de rendement à 80°C durant 2h ; l'*iso*-butène a permis la formation de lévulinate de *tert*-butyle avec 95% de rendement à 25°C durant 2h. Dans la γ -butyrolactone, les rendements respectifs ont été de 7% à 100°C durant 2h et de 60% à 25°C durant 4h30. La réaction en absence de solvant s'est également montrée très efficace et a même permis de substituer H₂SO₄ par l'Amberlyst-15 pour donner des rendements de 80% avec plusieurs réutilisations du catalyseur.

De plus, l'utilisation conjointe d'*iso*-octane, de 1-butène et de H₂SO₄ a permis de convertir la cellulose en lévulinate de *sec*-butyle jusqu'à des rendements de 19% durant 24h.

Ces rendements pourraient être améliorés par une dépolymérisation plus efficace de la cellulose. Comme précisé dans le premier chapitre de ce travail, prétraiter la cellulose permet de la rendre plus réactive et de faciliter sa dépolymérisation et donc sa conversion. Rendre la cellulose plus réactive permettrait même de réaliser la réaction à de plus basses températures ce qui permettrait d'adapter la réaction à l'*iso*-butène qui s'est montré inadapté à cette réaction en raison de son instabilité aux températures nécessaires à la conversion de la cellulose. Un autre moyen d'augmenter le rendement en ester serait de substituer l'*iso*-octane par un solvant plus adapté. En effet, parmi les solvants étudiés, il s'est montré le plus efficace dans la majorité des essais avec les oléfines, cependant il ne permet pas de disperser efficacement la cellulose. Nos critères de sélection de solvants nous ont restreints à des solvants « classiques » et certains

solvants plus innovants pourraient substituer efficacement l'*iso*-octane et permettre une conversion importante de la cellulose avec les oléfines. Les liquides ioniques notamment sont des solvants ayant déjà démontré leur capacité à dépolymériser efficacement la biomasse⁹⁸. Ils présentent une tension de vapeur négligeable et pour certains une non toxicité qui fait défaut à l'*iso*-octane. Par ailleurs, les solvants eutectiques profonds en tant que liquides ioniques issus de la biomasse ont eux aussi toutes les qualités pour améliorer les rendements en esters. Dans une récente étude, Ghezali *et al* ont employé du chlorure de cholinium associé à du DMSO pour former un solvant capable d'accroître la conversion par catalyse hétérogène de carbohydrates en 5-HMF et la conversion de ce dernier en diformylfurane¹⁴³. L'étude approfondie de ces solvants pour la synthèse de lévulinate de butyle directement à partir de la cellulose permettrait d'ouvrir de nouvelles perspectives de synthèses pour ces esters à la fois rapides, économiques et durables.

ANNEXES

I. Généralités sur les hétéropolyacides (HPA) utilisés

1. Structure des hétéropolyacides

Un hétéropolyacide est caractérisé par la nature et la quantité des 4 éléments composant sa structure :

La structure primaire correspond à la structure de l'anion constituée de :

- Un hétéroatome : il s'agit généralement d'un élément ne complétant pas son orbitale atomique p comme le phosphore (X).
- De nombreux atomes d'oxygène (O).
- Un métal (M) comme le tungstène, le molybdène ou encore le vanadium formant des polyoxométallates.

La structure secondaire : l'arrangement de l'anion et des cations de compensation et de l'eau de cristallisation ainsi que des atomes d'hydrogènes (H) qui ne sont pas liés de manière covalente.

En raison de la grande quantité d'élément composant sa structure, les combinaisons possibles sont nombreuses. Les deux structures d'hétéropolyacides les plus connus sont celle de Keggin et de Dawson.

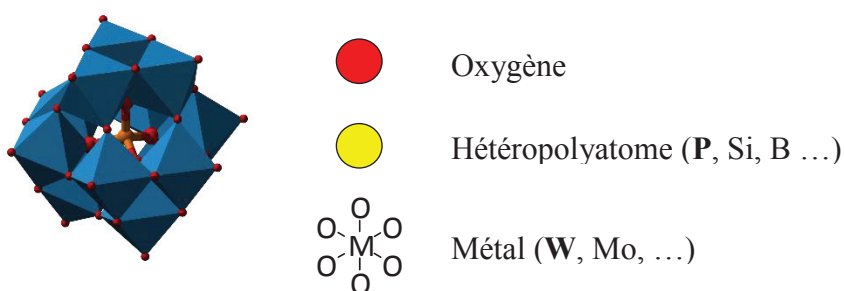


Figure A1: Structure de Keggin.

Certains types de HPA comme la structure de Dawson possèdent des lacunes dans leur structure, aboutissant à des propriétés physicochimiques différentes. Les HPA les plus utilisés sont ceux de type Keggin, ils sont plus stables et plus facilement synthétisables¹¹⁸. Il s'agit du type d'hétéropolyacide ne possédant aucune lacune dans sa structure de formule $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$ ¹¹⁸. Pour la structure de type Keggin, l'hétéroatome se trouve au centre de la maille cristalline composant la structure et forme un tétraèdre avec les atomes d'oxygène. Il est entouré par des

polyoxométallates de forme octaédrique (Figure A₁)¹¹⁸.

Ce sont des catalyseurs possédant une faible toxicité et donc qualifiés de « verts » par certains auteurs¹⁰⁰ et de relativement faible coût mais il apparaît tout de même indispensable de pouvoir les recycler pour les rendre vraiment intéressants. Leur structure permet aux protons de se déplacer librement du fait de la faible densité électronique superficielle de l'anion à cause de leur taille, leur donnant pratiquement la force de super-acide. La force de ces protons ayant été mesurée comme étant 100 fois plus acides à celle de l'acide sulfurique ou d'autres acides minéraux¹¹⁸. Cela permet ainsi de s'affranchir de certaines réactions secondaires car la force des sites acides est privilégiée à leur quantité et permet ainsi de travailler dans des conditions de réaction plus douces.

D'après la littérature, le défaut récurrent des hétéropolyacides vient de leur faible surface spécifique, mais de nombreuses études récentes proposent des solutions à ce problème pour les rendre plus efficaces.

Il est possible d'augmenter la surface spécifique de ces acides par la substitution des protons de compensation par d'autres cations. Cette substitution change ainsi grandement le catalyseur au niveau de ses propriétés physiques. Un hétéropolyacide de formule H₃PW₁₂O₄₀ est fortement soluble dans l'eau alors que substituer les protons par certains éléments inorganiques va permettre au catalyseur de conserver son état solide dans de nombreux solvants en plus d'augmenter sa surface spécifique. Les HPA solides possèdent les propriétés d'une phase « pseudo-liquide »¹⁴⁴. Cette propriété se traduit par l'adsorption très facile de toutes molécules polaires à la surface mais aussi au cœur de leur structure cristalline contrairement aux molécules non polaires dont l'adsorption est juste de surface. Certains de ces catalyseurs solides présenteraient aussi un important caractère hydrophobe¹¹⁸ empêchant l'eau de s'adsorber à la surface et réduisant alors le risque d'hydratation de l'ester dans le cas par exemple d'une réaction d'estérification.

De nombreux cations de compensation ont été étudiés par le passé, si le cation dispose d'une surface spécifique importante, cette propriété sera transmise au catalyseur formé. Les sels de cérium ont démontré une acidité et une surface spécifique conséquente, aboutissant à une efficacité plus importante que les sels de césium¹²⁴. Cependant, concernant les sels de cérium, leur prix plus élevés ainsi que leur stabilité moindre rend les sels de césium plus attrayant pour de nombreuses applications. Leur acidité exclusivement de Brønsted les rend très intéressants pour des réactions de Friedel-Crafts, de polymérisation, d'alkylation et notamment, des réactions

d'estérification.

En effet, la grande stabilité des hétéropolyacides et leurs forts sites acides les rendent très efficaces dans des conditions d'estérification et notamment pour l'alcoololyse de la cellulose^{97, 99}. Cependant la température élevée nécessaire pour dépolymériser la cellulose peut en partie détériorer leur structure. Contrairement aux HPA déposés sur silice, les sels de césium peuvent difficilement voir leur structure reconstruite sous flux de vapeur d'eau¹²⁵. Mais la méthode d'obtention de ces derniers permet à la structure de type Keggin d'être mieux préservée¹²³.

Les sels de $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ sont obtenus par précipitations d'un sel de césium avec de l'acide 12-tungstophosphorique. En faisant varier le rapport molaire Cs/H, on peut obtenir plusieurs sels de césium de composition et d'acidité différente. Lors de la précipitation, une phase cristalline de composition $Cs_3PW_{12}O_{40}$ est formée en premier lieu et sur cette phase, l'acide 12-tungstophosphorique vient se déposer en épitaxie¹²²⁻¹²³. Autrement dit, l'acide $H_3PW_{12}O_{40}$ va cristalliser sur les particules de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ en copiant leur structure et en apportant ainsi ses sites acides de Brönsted au catalyseur. Cette précipitation se fait à température ambiante sous agitation de manière instantanée.

2. Analyse par spectroscopie infra-rouge des sels de césium frais

Pour contrôler la préservation de la structure de Keggin lors de la synthèse des sels de césium, nous avons analysé les hétéropolyacides par spectroscopie infra-rouge. Le spectre d'absorbance infra-rouge de $H_3PW_{12}O_{40}$ (Figure A2) présente 4 bandes d'absorbances majeures, chacune caractéristique de la structure de Keggin¹⁴¹. La bande à 1084cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison P-O du tétraèdre PO_4 au centre de la structure. Celle à 988cm^{-1} est caractéristique des

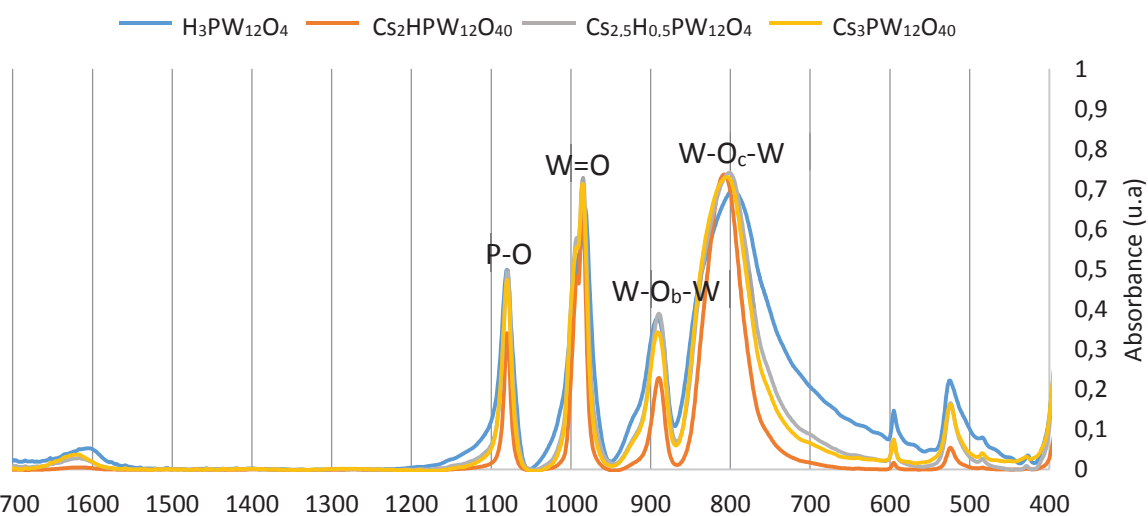


Figure A2: Spectre d'absorbance infra-rouge.

liaisons W=O des octaèdres WO₆ présents autour du tétraèdre. Enfin les bandes à 885 et 796 cm⁻¹ sont dues à la présence des deux types de liaisons W-O-W entre les octaèdres¹¹⁸.

En comparant ce spectre avec ceux des catalyseurs de type Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, nous pouvons constater que les mêmes bandes d'absorptions sont présentes (Figure A₂). Ce qui signifie que lors de l'échange par des cations césium au sein de la structure de Keggin, cette dernière ne paraît pas altérée.

3. Méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique consiste à suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température à laquelle il est soumis. Il s'agit d'une technique utilisée dans le cas de la caractérisation d'un solide pour entre autres, mesurer son humidité, la température de dégradation de ses composés, sa teneur et la nature de ses composés organiques.

Lors de l'analyse, l'acide 12-tungstophosphorique hydraté s'oxyde de la manière suivante :

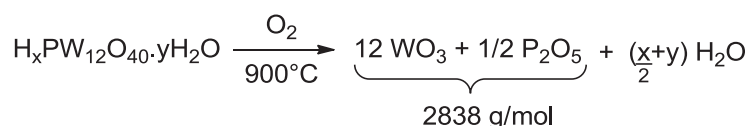


Figure A₃: Dégradation thermique de l'acide phosphotungstique.

L'analyse thermogravimétrique de H₃PW₁₂O₄₀·yH₂O révèle plusieurs pertes de masse représentant chacune une perte en eau (Figure A₄). Connaissant la masse molaire du résidu solide à la fin de l'analyse ainsi que sa masse, il devient possible de déterminer la quantité totale d'eau perdue ainsi que la quantité correspondante à chaque perte de masse et ainsi la composition de l'acide grâce à la méthode suivante :

$$\text{Equivalent en eau} = \frac{\text{wt\% perdu du solide initial à la température T} \times \text{M initiale}}{\text{M eau}}$$

En déterminant préalablement la masse molaire initiale du catalyseur :

$$\text{M initiale} = \frac{\text{M finale}}{(100 - \text{wt\% perdu du solide initial})}$$

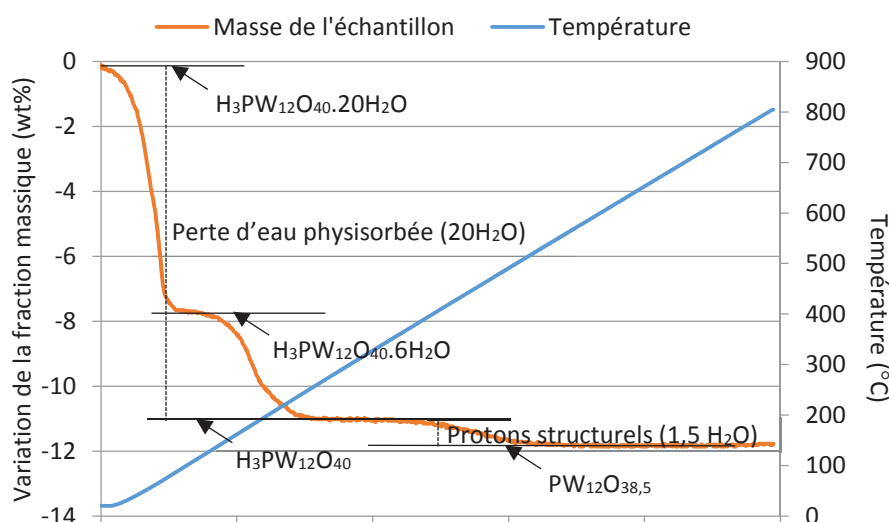


Figure A5: Analyse thermogravimétrique de $H_3PW_{12}O_{40}$ avec $5^\circ C \cdot min^{-1}$ sous air.

Ainsi, les deux premières pertes de masse avant $200^\circ C$ correspondent à la perte de l'eau de cristallisation. La troisième perte de masse à $400^\circ C$ est caractéristique de la perte des protons se trouvant au sein de la structure de type Keggin de l'acide phosphotungstique. La quantification de cette perte en eau nous permet de calculer le nombre exact d'équivalents en protons du catalyseur. Ici, 1,5 équivalents en eau ont été mesurés, ce qui correspond bien à 3 équivalents en protons comme attendu pour $H_3PW_{12}O_{40}$.

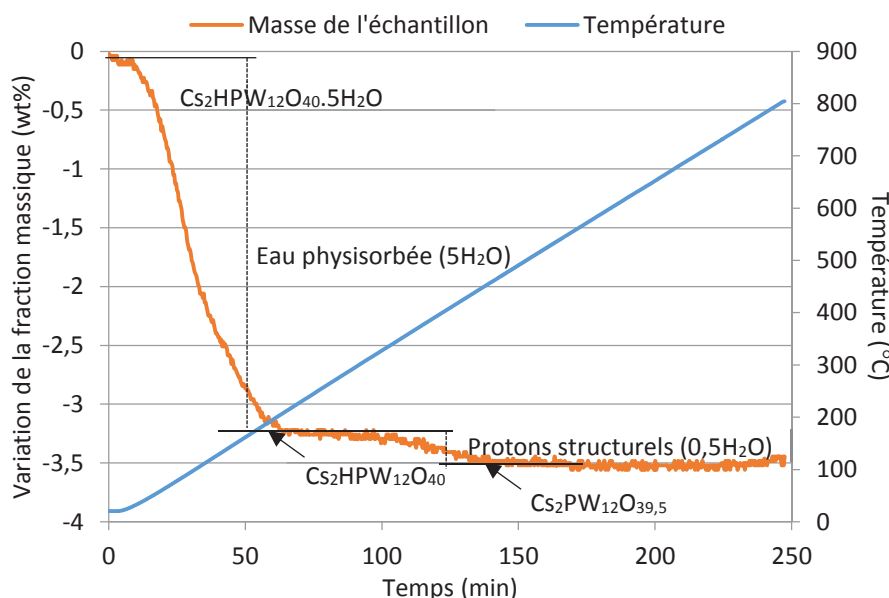


Figure A4: Analyse thermogravimétrique de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ avec $5^\circ C/min$ sous air.

En réalisant l'analyse thermogravimétrique de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$, deux pertes de masses sont observées (Figure A5). La première perte de masse et aussi la plus importante est observée autour de $100^\circ C$ et correspond comme pour $H_3PW_{12}O_{40}$ à l'eau de cristallisation ou physisorbée. La perte des protons structurels se déroule à la même température de $400^\circ C$. Le calcul du

nombre d'équivalents en protons pour un HPA échangé par un cation césium de type $\text{Cs}_x\text{H}_3\text{-}_x\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ et de rapport Cs/H inconnu est plus compliqué car il n'est pas possible de calculer la masse molaire initiale du catalyseur sans connaître la proportion initiale de césium. La même méthode est donc possible seulement en faisant l'hypothèse de x pour ensuite vérifier ce postulat. En réalisant cette méthode d'analyse, on peut ainsi déterminer le nombre réel d'équivalents en protons de chaque catalyseur.

II. Analyse complémentaire

1. Spectres RMN ^1H

1.1. Lévalinate de sec-butyle (Protocole expérimental II.1)

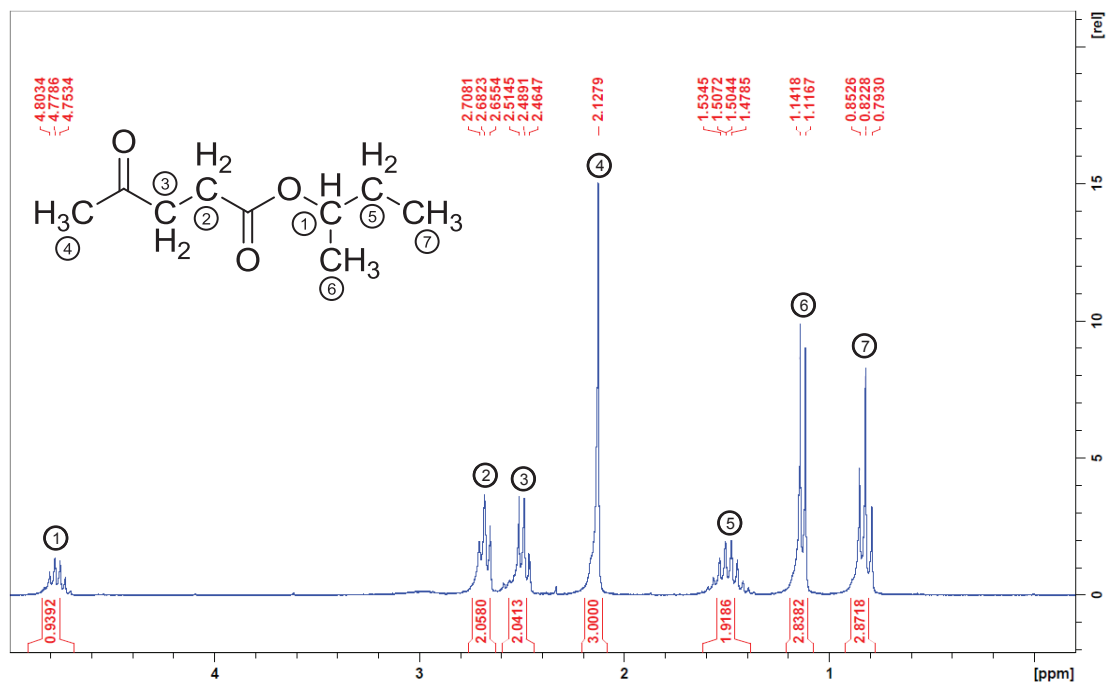


Figure A6: RMN ^1H du lévulinate de sec-butyle.

1.2. Lévalinate d'iso-butyle (Protocole expérimental II.1)

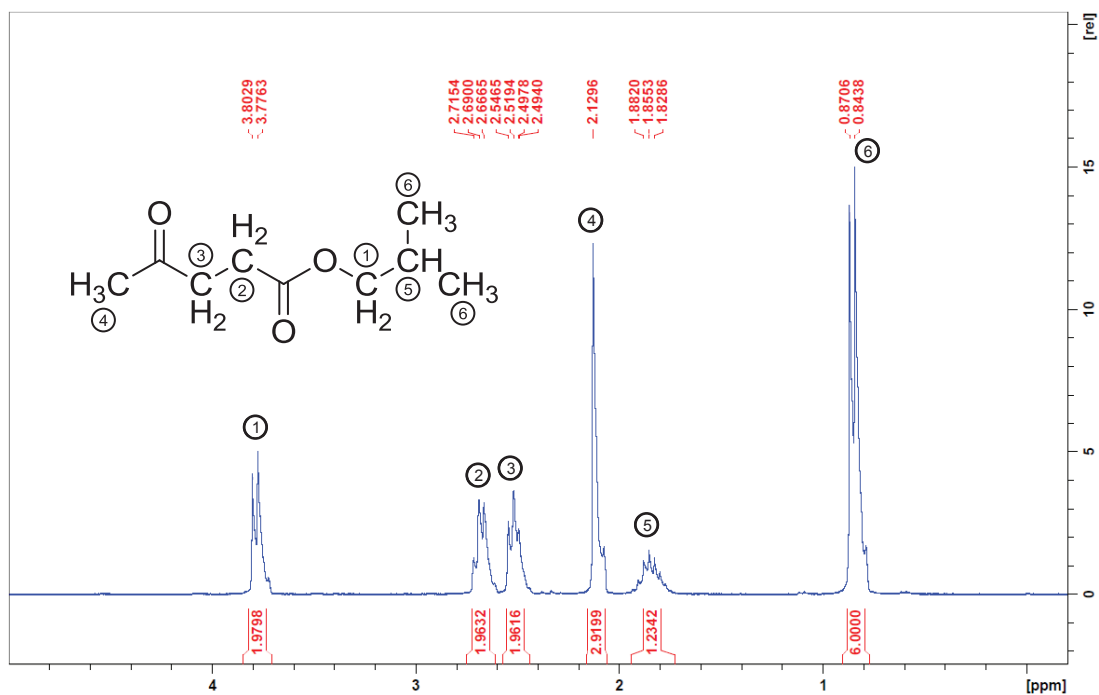


Figure A7: RMN ^1H du lévulinate d'iso-butyle

1.3. Lévulinate de tert-butyle obtenu par estérification de Steglich (Protocole expérimental II.2)

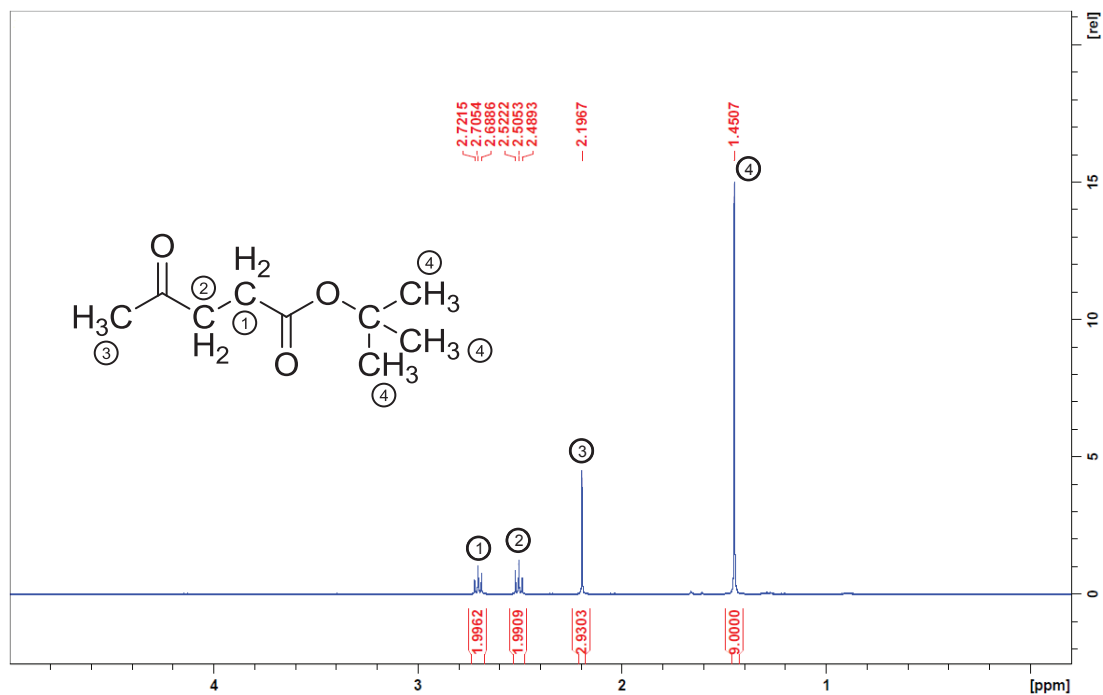


Figure A₈: RMN ¹H du lévulinate de tert-butyle obtenu par estérification de Steglich.

1.4. Lévulinate de tert-butyle obtenu à partir de butène (Protocole expérimental IV.3.3)

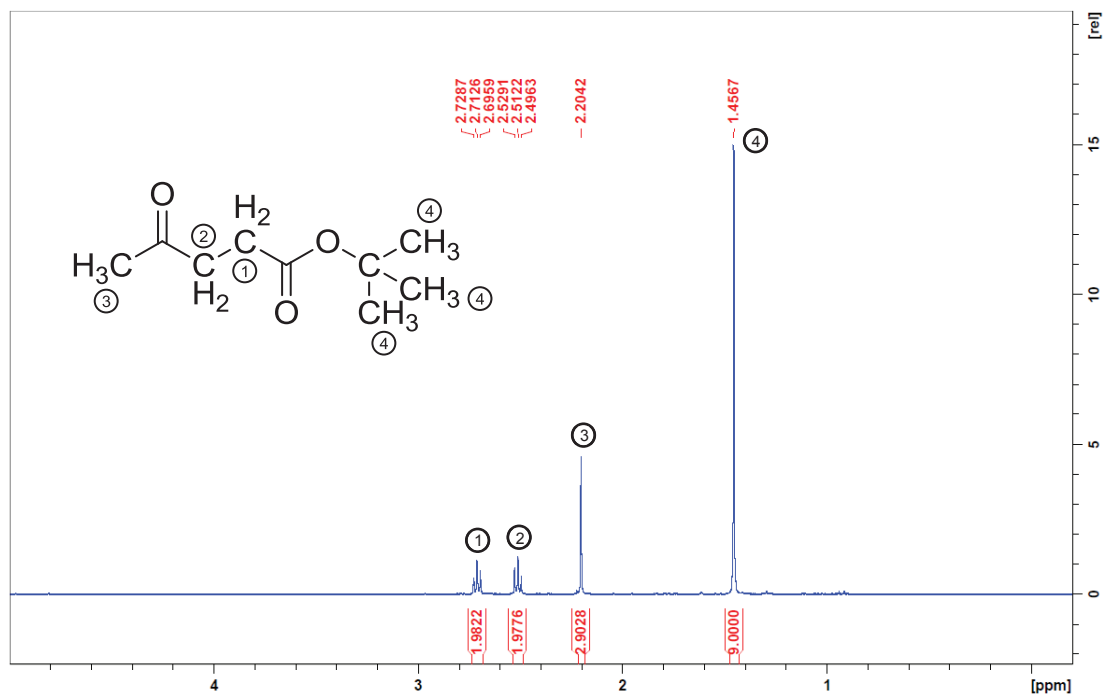


Figure A₉: RMN ¹H du lévulinate de tert-butyle obtenu à partir d'iso-butène.

1.5. Etude de la stabilité de la γ -Butyrolactone (Chapitre 6)

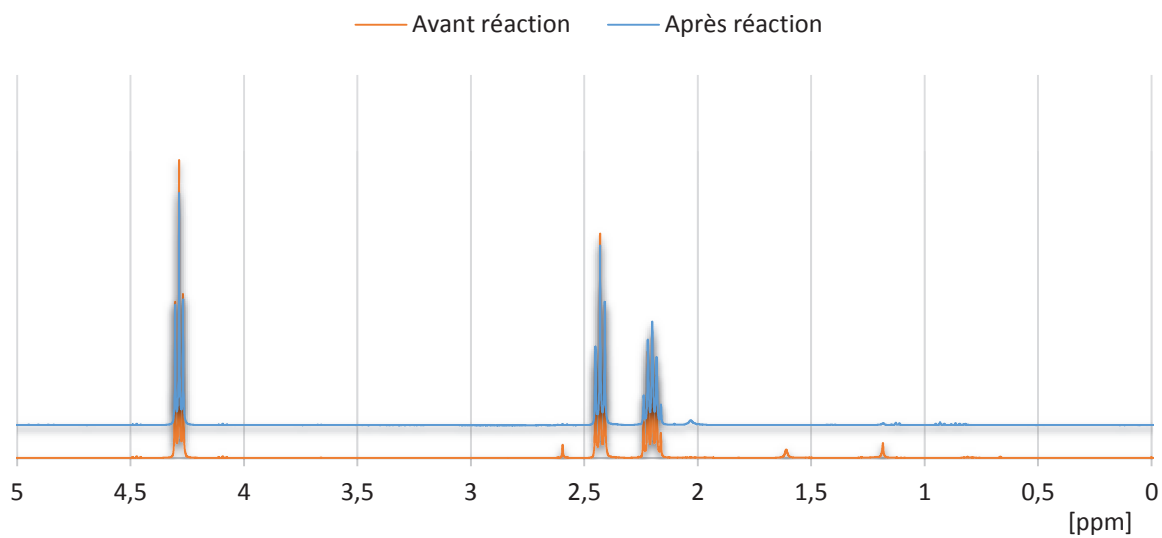


Figure A₁₀: RMN ¹H de la γ -butyrolactone avant et après réaction.

2. Spectres RMN ¹³C

2.1. Etude de la stabilité de la γ -Butyrolactone (Chapitre 6)

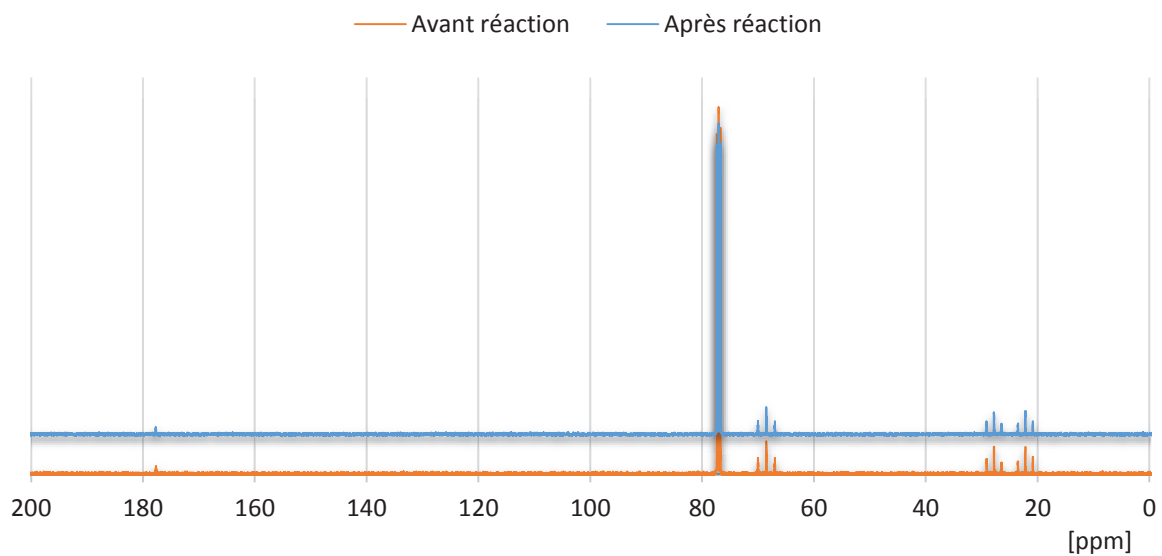


Figure A₁₁: RMN ¹³C de la γ -butyrolactone avant et après réaction.

3. Analyse thermogravimétrique

3.1. $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

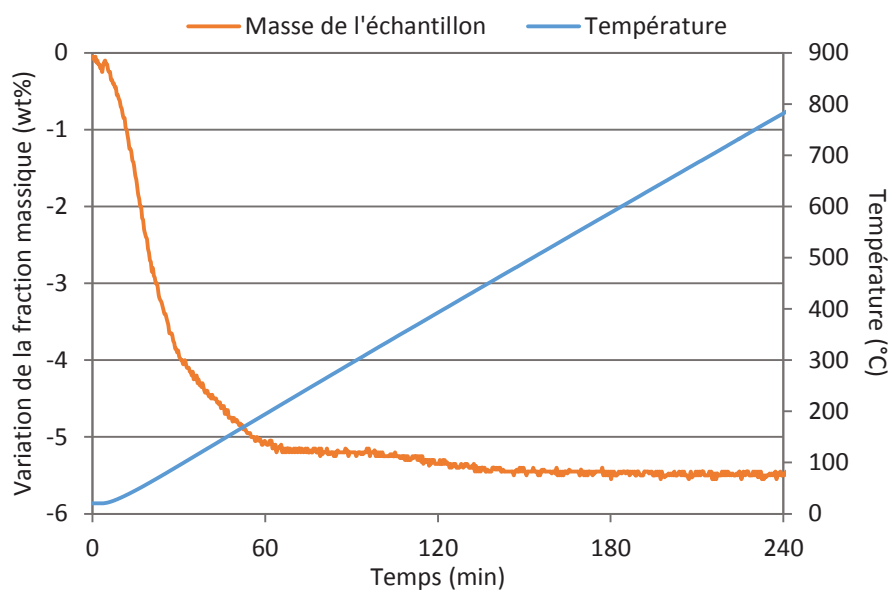


Figure A₁₂: Analyse thermogravimétrique de $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ avec $5^{\circ}C.min^{-1}$ sous air.

3.2. $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

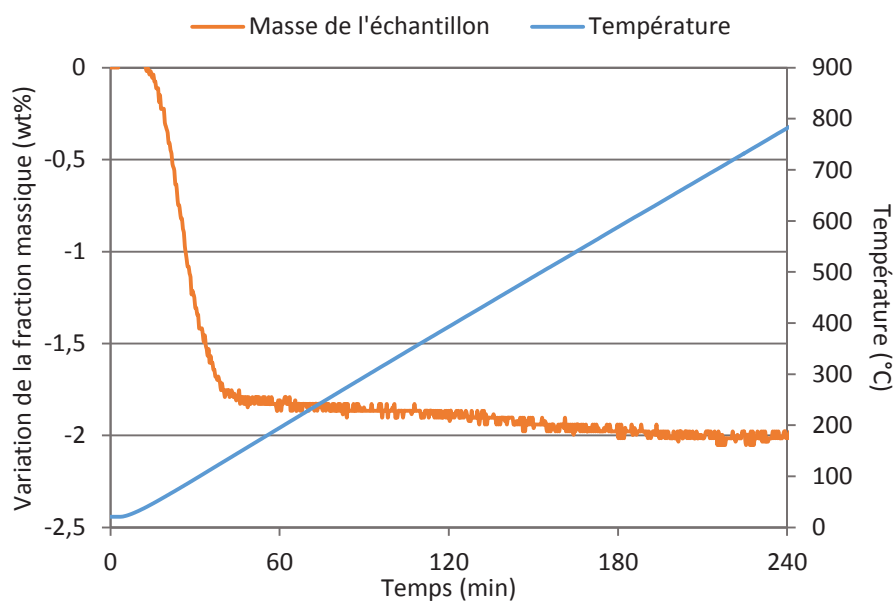


Figure A₁₃: Analyse thermogravimétrique de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ avec $5^{\circ}C.min^{-1}$ sous air.

4. Quantification des sites acides par adsorption d'ammoniac

4.1. $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

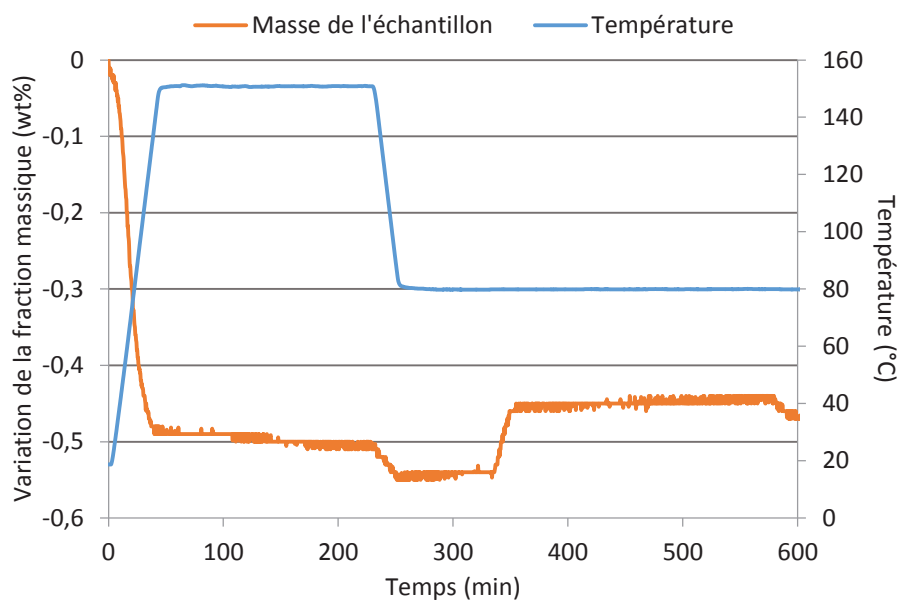


Figure A14: Adsorption d'ammoniac sur $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$, $5^{\circ}C.min^{-1}$ avec 1% NH_3 dans He.

4.2. $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

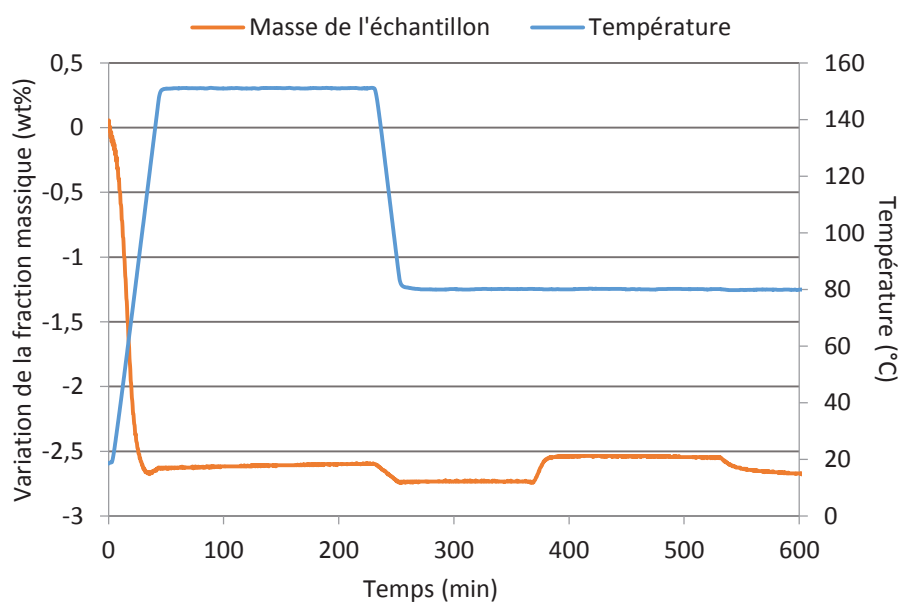


Figure A15: Adsorption d'ammoniac sur $Cs_3PW_{12}O_{40}$, $5^{\circ}C.min^{-1}$ avec 1% NH_3 dans He.

5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes des sels acides de césium de l'acide 12-tungstophosphorique présentent un hystérésis qui est caractéristique de mésopores ainsi qu'un plateau d'adsorption horizontale aux faibles pressions signe de la présence de micropores.

5.1. Isothermes d'adsorption de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

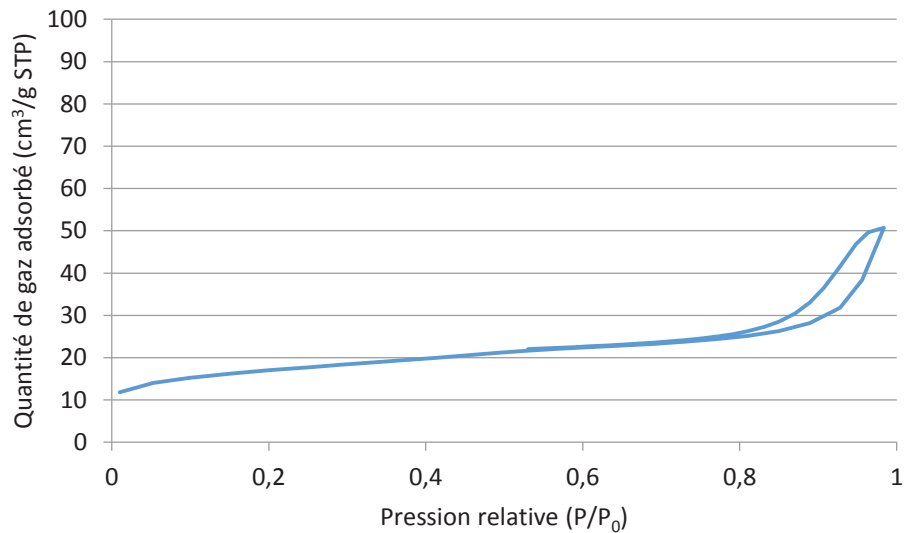


Figure A16: Isothermes d'adsorption de $Cs_2HPW_{12}O_{40}$.

5.2. Isothermes d'adsorption de $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

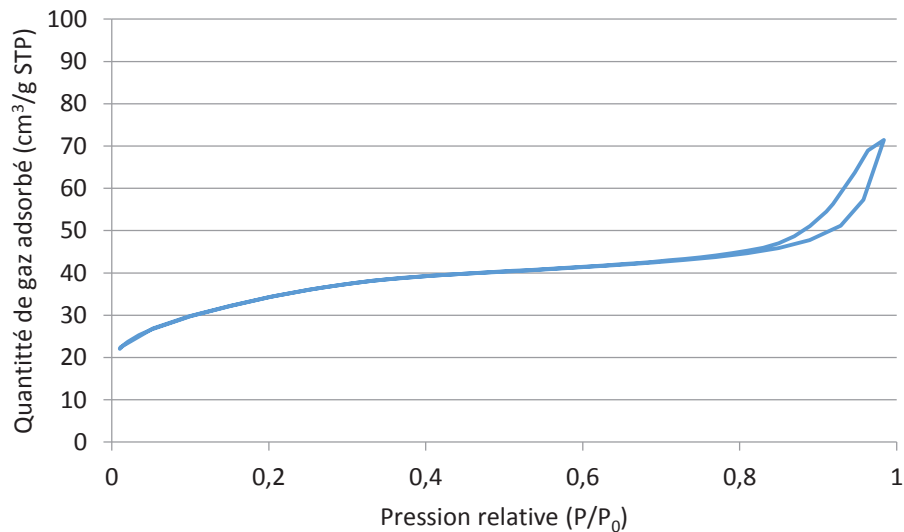


Figure A17: Isothermes d'adsorption de $Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$.

5.3. Isothermes d'adsorption de $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (Chapitre 5)

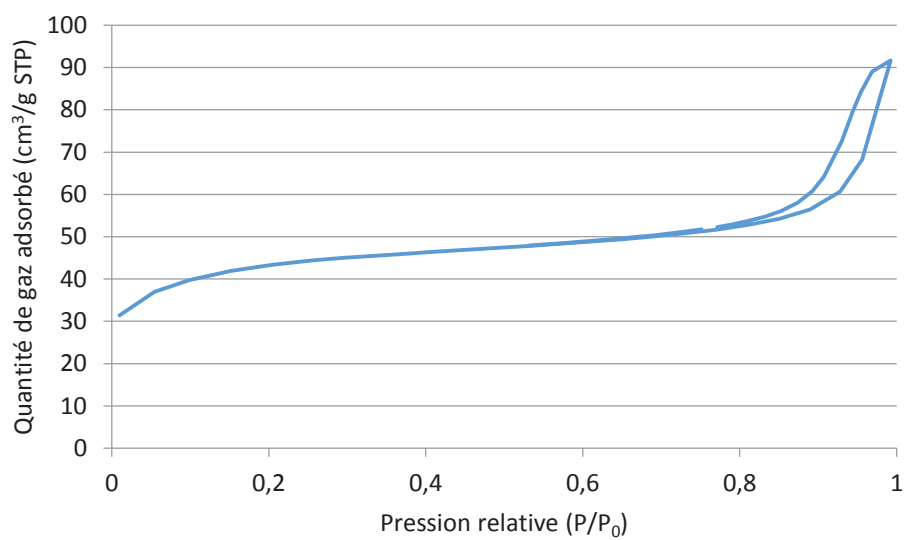


Figure A18: Isothermes d'adsorption de $Cs_3PW_{12}O_{40}$.

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

1. van der Merwe, A. B.; Cheng, H.; Görgens, J. F.; Knoetze, J. H., Comparison of energy efficiency and economics of process designs for biobutanol production from sugarcane molasses. *Fuel* **2013**, *105*, 451-458.
2. González-Bravo, R.; Sánchez-Ramírez, E.; Quiroz-Ramírez, J. J.; Segovia-Hernández, J. G.; Lira-Barragán, L. F.; Ponce-Ortega, J. M., Total heat integration in the biobutanol separation process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2016**, *55*, 3000-3012.
3. Mittelbach, M., Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2015**, *117*, 1832-1846.
4. MacLeod, C. S.; Harvey, A. P.; Lee, A. F.; Wilson, K., Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *135*, 63-70.
5. Khoo, H. H., Review of bio-conversion pathways of lignocellulose-to-ethanol: Sustainability assessment based on land footprint projections. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, *46*, 100-119.
6. Scheller, H. V.; Ulvskov, P., Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* **2010**, *61*, 263-289.
7. de Souza, R. O. M. A.; Miranda, L. S. M.; Luque, R., Bio(chemo)technological strategies for biomass conversion into bioethanol and key carboxylic acids. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 2386-2405.
8. Mani, S.; Tabil, L. G.; Sokhansanj, S., Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *27*, 339-352.
9. Liggerstoffer, A. S.; Youssef, N. H.; Wilkins, M. R.; Elshahed, M. S., Evaluating the utility of hydrothermolysis pretreatment approaches in enhancing lignocellulosic biomass degradation by the anaerobic fungus *Orpinomyces* sp. strain C1A. *Journal of Microbiological Methods* **2014**, *104*, 43-48.
10. Zandersons, J.; Gravitis, J.; Zhurinsh, A.; Kokorevics, A.; Kallavus, U.; Suzuki, C. K., Carbon materials obtained from self-binding sugar cane bagasse and deciduous wood residues plastics. *Biomass and Bioenergy* **2004**, *26*, 345-360.
11. Zheng, Y.; Lin, H. M.; Tsao, G. T., Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotechnology Progress* **1998**, *14*, 890-896.
12. Balan, V.; Bals, B.; Chundawat, S. P. S.; Marshall, D.; Dale, B. E., Lignocellulosic biomass pretreatment using AFEX. *Biofuels: Methods and Protocols* **2009**, 61-77.
13. Esteghlalian, A.; Hashimoto, A. G.; Fenske, J. J.; Penner, M. H., Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology* **1997**, *59*, 129-136.
14. Mosier, N.; Wyman, C.; Dale, B.; Elander, R.; Lee, Y. Y.; Holtzapple, M.; Ladisch, M., Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* **2005**, *96*, 673-686.
15. Cabrera, Y.; Cabrera, A.; Jensen, A.; Felby, C., Purification of biorefinery lignin with alcohols. *Journal of wood chemistry and technology* **2016**, 1-14.
16. Neely, W. C., Factors affecting the pretreatment of biomass with gaseous ozone. *Biotechnology and Bioengineering* **1984**, *26*, 59-65.
17. Werpy, T., and G. Petersen, Top value added chemicals from biomass: Volume I -- results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. *United States: N. p* **2004**, Web.
18. Mäki-Arvela, P.; Simakova, I. L.; Salmi, T.; Murzin, D. Y., Production of lactic acid/lactates from biomass and their catalytic transformations to commodities. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1909-1971.
19. Chambon, F.; Rataboul, F.; Pinel, C.; Cabiac, A.; Guillon, E.; Essayem, N., Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *105*, 171-181.
20. Ruppert, A. M.; Weinberg, K.; Palkovits, R., Hydrogenolysis goes bio: From carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2564-2601.
21. van Putten, R.-J.; van der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G.,

Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 1499-1597.

22. Besson, M.; Essayem, N.; Ait Rass, H., Method for preparing 2,5-furandicarboxylic acid *WO2014EP52622 20140211* **2015**.
23. Pileidis, F. D.; Titirici, M.-M., Levulinic Acid Biorefineries: New Challenges for Efficient Utilization of Biomass. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 562-582.
24. Bozell, J. J.; Petersen, G. R., Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited. *Green Chemistry* **2010**, *12*, 539-554.
25. Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J., Green chemicals A kinetic study on the conversion of glucose to levulinic acid. *cerd* **2006**, *84*, 339-349.
26. Lomba, L.; Muniz, S.; Pino, M. R.; Navarro, E.; Giner, B., Ecotoxicity studies of the levulinate ester series. *Ecotoxicology* **2014**, 1-10.
27. Gürbüz, E. I.; Alonso, D. M.; Bond, J. Q.; Dumesic, J. A., Reactive extraction of levulinate esters and conversion to γ -valerolactone for production of liquid fuels. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 357-361.
28. Osada, M.; Hiyoshi, N.; Sato, O.; Arai, K.; Shirai, M., Subcritical water regeneration of supported ruthenium catalyst poisoned by sulfur. *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 845-849.
29. Sen, S. M.; Gurbuz, E. I.; Wettstein, S. G.; Alonso, D. M.; Dumesic, J. A.; Maravelias, C. T., Production of butene oligomers as transportation fuels using butene for esterification of levulinic acid from lignocellulosic biomass: process synthesis and techno-economic evaluation. *Green Chemistry* **2012**, *14*, 3289-3294.
30. Christensen, E.; Williams, A.; Paul, S.; Burton, S.; McCormick, R. L., Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components. *Energy & Fuels* **2011**, *25*, 5422-5428.
31. Schuette, H. A.; Cowley, M. A., levulinic acid. II. The vapor pressures of its alkyl esters (C1--C6). *Journal of the American Chemical Society* **1931**, *53*, 3485-3489.
32. Millo, F.; Debnath, B. K.; Vlachos, T.; Ciaravino, C.; Postrioti, L.; Buitoni, G., Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine. *Fuel* **2015**, *159*, 614-627.
33. Hishikawa, Y.; Yamaguchi, M.; Kubo, S.; Yamada, T., Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose. *Journal of Wood Science* **2013**, *59*, 179-182.
34. Dharne, S.; Bokade, V. V., Esterification of levulinic acid to n-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2011**, *20*, 18-24.
35. Kuwahara, Y.; Fujitani, T.; Yamashita, H., Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconosilicates: Influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances. *Catalysis Today* **2014**, *237*, 18-28.
36. Sah, P. P. T.; Ma, S.-Y., Levulinic acid and its esters. *Journal of the American Chemical Society* **1930**, *52*, 4880-4883.
37. Bart, H. J.; Reidetschlager, J.; Schatka, K.; Lehmann, A., Kinetics of esterification of levulinic acid with n-butanol by homogeneous catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1994**, *33*, 21-25.
38. Harwardt, A.; Kraemer, K.; Ruengeler, B.; Marquardt, W., Conceptual design of a butyl-levulinate reactive distillation process by incremental refinement. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2011**, *19*, 371-379.
39. Fernandes, D. R.; Rocha, A. S.; Mai, E. F.; Mota, C. J. A.; Teixeira da Silva, V., Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *425-426*, 199-204.
40. Yadav, G. D.; Yadav, A. R., Synthesis of ethyl levulinate as fuel additives using heterogeneous solid superacidic catalysts: Efficacy and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *243*, 556-563.
41. Patil, C. R.; Niphadkar, P. S.; Bokade, V. V.; Joshi, P. N., Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro-mesoporous H/BEA zeolite derivatives. *Catalysis Communications* **2014**, *43*, 188-191.

42. Nandiwale, K. Y.; Pande, A. M.; Bokade, V. V., One step synthesis of ethyl levulinate biofuel by ethanolysis of renewable furfuryl alcohol over hierarchical zeolite catalyst. *RSC Advances* **2015**, *5*, 79224-79231.
43. Kuwahara, Y.; Kaburagi, W.; Nemoto, K.; Fujitani, T., Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated Si-doped ZrO₂ solid acid catalyst: Study of the structure-activity relationships. *Applied Catalysis A: General* **2014**, *476*, 186-196.
44. Cirujano, F. G.; Corma, A.; Llabrés i Xamena, F. X., Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. *Chemical Engineering Science* **2015**, *124*, 52-60.
45. Siva Sankar, E.; Mohan, V.; Suresh, M.; Saidulu, G.; David Raju, B.; Rama Rao, K. S., Vapor phase esterification of levulinic acid over ZrO₂/SBA-15 catalyst. *Catalysis Communications* **2016**, *75*, 1-5.
46. Su, F.; Ma, L.; Song, D.; Zhang, X.; Guo, Y., Design of a highly ordered mesoporous H₃PW₁₂O₄₀/ZrO₂-Si(Ph)Si hybrid catalyst for methyl levulinate synthesis. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 885-890.
47. Nandiwale, K. Y.; Niphadkar, P. S.; Deshpande, S. S.; Bokade, V. V., Esterification of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel catalyzed by highly active and reusable desilicated H-ZSM-5. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2014**, *89*, 1507-1515.
48. Melero, J. A.; Morales, G.; Iglesias, J.; Paniagua, M.; Hernandez, B.; Penedo, S., Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas. *Applied Catalysis A: General* **2013**, *466*, 116-122.
49. Nandiwale, K. Y.; Bokade, V. V., Environmentally benign catalytic process for esterification of renewable levulinic acid to various alkyl levulinates biodiesel. *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2015**, *34*, 795-801.
50. Pileidis, F. D.; Tabassum, M.; Coutts, S.; Ttitorici, M.-M., Esterification of levulinic acid into ethyl levulinate catalysed by sulfonated hydrothermal carbons. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 929-936.
51. Badgujar, K. C.; Bhanage, B. M., The green metric evaluation and synthesis of diesel-blend compounds from biomass derived levulinic acid in supercritical carbon dioxide. *Biomass and Bioenergy* **2016**, *84*, 12-21.
52. Pasquale, G.; Vazquez, P.; Romanelli, G.; Baronetti, G., Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst. *Catalysis Communications* **2012**, *18*, 115-120.
53. Yan, K.; Wu, G.; Wen, J.; Chen, A., One-step synthesis of mesoporous H₄SiW₁₂O₄₀-SiO₂ catalysts for the production of methyl and ethyl levulinate biodiesel. *Catalysis Communications* **2013**, *34*, 58-63.
54. Su, F.; An, S.; Song, D.; Zhang, X.; Lu, B.; Guo, Y., Heteropoly acid and ZrO₂ bifunctionalized organosilica hollow nanospheres for esterification and transesterification. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 14127-14138.
55. Song, D.; An, S.; Sun, Y.; Guo, Y., Efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by heteropoly acid and ZrO₂ bifunctionalized organosilica nanotubes. *Journal of Catalysis* **2016**, *333*, 184-199.
56. Lock, R. H.; Reynolds, K., Process for the manufacture of levulinic acid esters. *GB735693A* **1955**.
57. van Zandvoort, I.; Wang, Y.; Rasrendra, C. B.; van Eck, E. R. H.; Bruijninx, P. C. A.; Heeres, H. J.; Weckhuysen, B. M., Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion: Influence of feedstock and processing conditions. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1745-1758.
58. Zhang, Z.; Dong, K.; Zhao, Z., Efficient conversion of furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by an organic-inorganic hybrid solid acid catalyst. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 112-118.
59. Neves, P.; Lima, S. r.; Pillinger, M.; Rocha, S. M.; Rocha, J. o.; Valente, A. A., Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts. *Catalysis Today* **2013**, *218-219*, 76-84.
60. Huang, Y.-B.; Yang, T.; Zhou, M.-C.; Pan, H.; Fu, Y., Microwave-assisted alcoholysis of furfural alcohol into alkyl levulinates catalyzed by metal salts. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 1516-1523.

61. Peng, L.; Gao, X.; Chen, K., Catalytic upgrading of renewable furfuryl alcohol to alkyl levulinates using AlCl₃ as a facile, efficient, and reusable catalyst. *Fuel* **2015**, *160*, 123-131.
62. Kean, J. R.; Graham, A. E., Indium(III) triflate promoted synthesis of alkyl levulinates from furyl alcohols and furyl aldehydes. *Catalysis Communications* **2015**, *59*, 175-179.
63. Wang, G.; Zhang, Z.; Song, L., Efficient and selective alcoholysis of furfuryl alcohol to alkyl levulinates catalyzed by double SO₃H-functionalized ionic liquids. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 1436-1443.
64. Che, P.; Lu, F.; Zhang, J.; Huang, Y.; Nie, X.; Gao, J.; Xu, J., Catalytic selective etherification of hydroxyl groups in 5-hydroxymethylfurfural over H₄SiW₁₂O₄₀/MCM-41 nanospheres for liquid fuel production. *Bioresource Technology* **2012**, *119*, 433-436.
65. Russo, P. A.; Antunes, M. M.; Neves, P.; Wiper, P. V.; Fazio, E.; Neri, F.; Barreca, F.; Mafra, L.; Pillinger, M.; Pinna, N.; Valente, A. A., Solid acids with SO₃H groups and tunable surface properties: versatile catalysts for biomass conversion. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 11813-11824.
66. Neves, P.; Antunes, M. M.; Russo, P. A.; Abrantes, J. P.; Lima, S.; Fernandes, A.; Pillinger, M.; Rocha, S. M.; Ribeiro, M. F.; Valente, A. A., Production of biomass-derived furanic ethers and levulinate esters using heterogeneous acid catalysts. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 3367-3376.
67. Demma, C.; Piera; Ciriminna, R.; Shiju, N. R.; Rothenberg, G.; Pagliaro, M., Enhanced heterogeneous catalytic conversion of furfuryl alcohol into butyl levulinate. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 835-840.
68. Hu, X.; Lievens, C.; Larcher, A.; Li, C.-Z., Reaction pathways of glucose during esterification: Effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers. *Bioresource Technology* **2011**, *102*, 10104-10113.
69. Zhi, Z.; Li, N.; Qiao, Y.; Zheng, X.; Wang, H.; Lu, X., Kinetic study of levulinic acid production from corn stalk at relatively high temperature using FeCl₃ as catalyst: A simplified model evaluated. *Industrial Crops and Products* **2015**, *76*, 672-680.
70. Wang, Y.; Pedersen, C. M.; Qiao, Y.; Deng, T.; Shi, J.; Hou, X., In situ NMR spectroscopy: Inulin biomass conversion in ZnCl₂ molten salt hydrate medium—SnCl₄ addition controls product distribution. *Carbohydrate Polymers* **2015**, *115*, 439-443.
71. Lodge, T. P.; Ueki, T., Mechanically Tunable, Readily Processable Ion Gels by Self-Assembly of Block Copolymers in Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research* **2016**.
72. Takagaki, A.; Nishimura, S.; Ebitani, K., Catalytic transformations of biomass-derived materials into value-added chemicals. *Catalysis Surveys Asia* **2012**, *16*, 164-182.
73. van Zandvoort, I.; Koers, E. J.; Weingarh, M.; Bruijninx, P. C. A.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M., Structural characterization of ¹³C-enriched humins and alkali-treated ¹³C humins by 2D solid-state NMR. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4383-4392.
74. Hu, X.; Li, C.-Z., Levulinic esters from the acid-catalysed reactions of sugars and alcohols as part of a bio-refinery. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 1676-1679.
75. Saravanamurugan, S.; Riisager, A., Zeolite catalyzed transformation of carbohydrates to alkyl levulinates. *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1754-1757.
76. Hu, X.; Song, Y.; Wu, L.; Gholizadeh, M.; Li, C.-Z., One-pot synthesis of levulinic acid/ester from C5 carbohydrates in a methanol medium. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2013**, *1*, 1593-1599.
77. Liu, D.; Lin, L.; Zeng, S.-s.; Peng, L.-c., Conversion of glucose into butyl levulinate over solid acid SO₄²⁻/SnO₂ catalyst. *Chemistry and Industry of Forest Products* **2013**, *33*, 66-70.
78. Peng, L.; Lin, L.; Li, H., Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose. *Industrial Crops and Products* **2012**, *40*, 136-144.
79. Chen, J.; Zhao, G.; Chen, L., Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural and alkyl levulinate from biomass carbohydrate using ionic liquid-based polyoxometalate salts. *RSC Advances* **2014**, *4*, 4194-4202.
80. Zhou, L.; Zhao, H.; Cui, L.; Bai, Y.; Bian, J.; Lu, T.; Su, Y.; Yang, X., Promotion effect of mesopore on the conversion of carbohydrates to methyl levulinate over H-USY zeolite. *Catalysis Communications* **2015**, *71*, 74-78.

81. Zhao, S.; Xu, G.; Chang, C.; Fang, S.; Liu, Z.; Du, F., Direct Conversion of Carbohydrates into Ethyl Levulinate with Potassium Phosphotungstate as an Efficient Catalyst. *Catalysts* **2015**, *5*, 1897-1910.
82. Liu, R.; Chen, J.; Huang, X.; Chen, L.; Ma, L.; Li, X., Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural and alkyl levulinates catalyzed by sulfonic acid-functionalized carbon materials. *Green Chemistry* **2013**, *15*, 2895-2903.
83. Njagi, E. C.; Genuino, H. C.; Kuo, C.-H.; Dharmarathna, S.; Gudz, A.; Suib, S. L., High-yield selective conversion of carbohydrates to methyl levulinate using mesoporous sulfated titania-based catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, *202*, 68-72.
84. Chang, C.; Xu, G.; Zhu, W.; Bai, J.; Fang, S., One-pot production of a liquid biofuel candidate—Ethyl levulinate from glucose and furfural residues using a combination of extremely low sulfuric acid and zeolite USY. *Fuel* **2015**, *140*, 365-370.
85. Saravanamurugan, S.; Nguyen Van Buu, O.; Riisager, A., Conversion of mono- and disaccharides to ethyl levulinate and ethyl pyranoside with sulfonic acid-functionalized ionic liquids. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 723-726.
86. Shunmugavel, S.; Riisager, A., Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides. *Catalysis Communications* **2012**, *17*, 71-75.
87. Peng, L.; Li, H.; Lin, L.; Chen, K., Effect of metal salts existence during the acid-catalyzed conversion of glucose in methanol medium. *Catalysis Communications* **2015**, *59*, 10-13.
88. Garves, K., Acid catalysed degradation of cellulose in alcohols. *Journal of wood chemistry and technology* **1988**, *8*, 121-134.
89. Bianchi, D.; Romano, A. M., Process for the production of levulinic acid esters from biomass. *ITMI20081164A1* **2008**.
90. Mascal, M.; Nikitin, E. B., Comment on processes for the direct conversion of cellulose or cellulosic biomass into levulinate esters. *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1349-1351.
91. Chang, C.; Xu, G.; Jiang, X., Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media. *Bioresource Technology* **2012**, *121*, 93-99.
92. Wu, X.; Fu, J.; Lu, X., One-pot preparation of methyl levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol. *Carbohydrate Research* **2012**, *358*, 37-39.
93. Le Van Mao, R.; Zhao, Q.; Dima, G.; Petraccone, D., New process for the Acid-Catalyzed Conversion of Cellulosic Biomass (AC3B) into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction. *Catalysis Letter* **2011**, *141*, 271-276.
94. Tominaga, K.-i.; Mori, A.; Fukushima, Y.; Shimada, S.; Sato, K., Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 810-812.
95. Xu, G.; Chang, C.; Fang, S.; Ma, X., Cellulose reactivity in ethanol at elevated temperature and the kinetics of one-pot preparation of ethyl levulinate from cellulose. *Renewable Energy* **2015**, *78*, 583-589.
96. Kang, S.; Yu, J., Effect of Methanol on Formation of Levulinates from Cellulosic Biomass. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, *54*, 11552-11559.
97. Peng, L.; Lin, L.; Li, H.; Yang, Q., Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. *Applied Energy* **2011**, *88*, 4590-4596.
98. Amarasekara, A. S.; Wiredu, B., Acidic Ionic Liquid Catalyzed One-Pot Conversion of Cellulose to Ethyl Levulinate and Levulinic Acid in Ethanol-Water Solvent System. *BioEnergy Research* **2014**, *7*, 1237-1243.
99. Rataboul, F.; Essayem, N., Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts: Direct synthesis of methyl-levulinate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *50*, 799-805.
100. Zeng, C.; Zheng, H.; Lv, J.; Chen, X.; Huang, B., Liquefaction of fir sawdust in supercritical ethanol with dissolved phosphotungstic acid. *BioResources* **2015**, *10*, 7738-7751.
101. Pierson, Y.; Bobbink, F.; Yan, N., Alcohol mediated liquefaction of lignocellulosic materials: a mini review. *Chem Eng Process Tech* **2013**, *1*, 1014-1018.
102. Le Van Mao, R.; Muntasar, A.; Petraccone, D.; Yan, H. T., AC3B technology for direct liquefaction of lignocellulosic biomass: New concepts of coupling and decoupling of catalytic/chemical

- reactions for obtaining a very high overall performance. *Catalysis Letter* **2012**, *142*, 667-675.
103. Prado, J. M.; Vardanega, R.; Rostagno, M. A.; Forster-Carneiro, T.; Meireles, M. A. A., The study of model systems subjected to sub- and supercritical water hydrolysis for the production of fermentable sugars. *Green Chemistry Letters and Reviews* **2015**, *8*, 16-30.
104. Hishikawa, Y.; Yamaguchi, M.; Kubo, S.; Yamada, T., Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose. *Journal of Wood Science* **2013**, *59*, 179–182.
105. Long, J.; Guo, B.; Li, X.; Jiang, Y.; Wang, F.; Tsang, S. C.; Wang, L.; Yu, K. M. K., One step catalytic conversion of cellulose to sustainable chemicals utilizing cooperative ionic liquid pairs. *Green Chemistry* **2011**, *13*, 2334-2338.
106. Besson, M.; Gallezot, P.; Pinel, C., Conversion of Biomass into Chemicals over Metal Catalysts. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 1827-1870.
107. Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S.; Hayes, M. H. B.; Ross, J. R. H., The biofine process – production of levulinic acid, furfural, and formic acid from lignocellulosic feedstocks. In *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Wiley-VCH Verlag GmbH: 2008; 139-164.
108. Demolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F., Synthesis and applications of alkyl levulinates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 1338-1352.
109. Chen, F.; Song, K.-S.; Wu, Y.-D.; Yang, D., Synthesis and conformational studies of γ -aminoxy peptides. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *130*, 743-755.
110. Hurtado-Benavides, A.; Dorado A, D.; Sánchez-Camargo, A. d. P., Study of the fatty acid profile and the aroma composition of oil obtained from roasted colombian coffee beans by supercritical fluid extraction. *The Journal of Supercritical Fluids* **2016**, *113*, 44-52.
111. Yamada, T.; Yamaguchi, M.; Kubo, S.; Hishikawa, Y., Direct production of alkyl levulinates from cellulosic biomass by a single-step acidic solvolysis system at ambient atmospheric pressure. *BioResources* **2015**, *10*, 4961-4969.
112. Feng, J.; Jiang, J.; Xu, J.; Yang, Z.; Wang, K.; Guan, Q.; Chen, S., Preparation of methyl levulinate from fractionation of direct liquefied bamboo biomass. *Applied Energy* **2015**, *154*, 520-527.
113. Brückman, K.; Che, M.; Haber, J.; Tatibouet, J. M., On the physicochemical and catalytic properties of H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ supported on silica. *Catalysis Letters* **1994**, *25*, 225-240.
114. Ding, D.; Xi, J.; Wang, J.; Liu, X.; Lu, G.; Wang, Y., Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4037-4044.
115. Sun, H.; Blass, S.; Michor, E.; Schmidt, L., Autothermal reforming of butanol to butenes in a staged millisecond reactor: Effect of catalysts and isomers. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *445–446*, 35-41.
116. International Union of, P.; Applied, C.; Commission on Equilibrium, D.; Serjeant, E. P.; Dempsey, B.; Commission on Electrochemical, D., *Ionisation constants of organic acids in aqueous solution*. Pergamon Press: Oxford; New York, **1979**.
117. Gilles, V.; Vieira, M. A.; Lacerda Jr., V.; Castro, E. V. R.; Santos, R. B.; Orestes, E.; Carneiro, J. W. M.; Greco, S. J., A new, simple and efficient method of steglich esterification of juglone with long-chain fatty acids: synthesis of a new class of non-polymeric wax deposition inhibitors for crude oil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**, *26*, 74-83.
118. Kozhevnikov, I. V., Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 171-198.
119. Dosuna-Rodríguez, I.; Adriany, C.; Gaigneaux, E. M., Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. *Catalysis Today* **2011**, *167*, 56-63.
120. Suwannakarn, K.; Lotero, E.; Goodwin Jr, J. G.; Lu, C., Stability of sulfated zirconia and the nature of the catalytically active species in the transesterification of triglycerides. *Journal of Catalysis* **2008**, *255*, 279-286.
121. Bazin, P.; Saur, O.; Meunier, F. C.; Daturi, M.; Lavalley, J. C.; Le Govic, A. M.; Harlé, V.; Blanchard, G., A thermogravimetric and FT-IR study of the reduction by H₂ of sulfated Pt/CexZr_{1-x}O₂ solids. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *90*, 368-379.
122. Hamad, B.; Lopes de Souza, R. O.; Sapaly, G.; Carneiro Rocha, M. G.; Pries de Oliveira, P. G.; Gonzalez, W. A.; Andrade Sales, E.; Essayem, N., Transesterification of rapeseed oil with ethanol over

- heterogeneous heteropolyacids. *Catalysis Communications* **2008**, *10*, 92-97.
123. Gayraud, P.-Y.; Essayem, N.; Védrine, J., H₃PW₁₂O₄₀ acid dispersed on its Cs salt: improvement of its catalytic properties by mechanical mixture and grinding. *Catalysis Letters* **1998**, *56*, 35-41.
124. Timofeeva, M. N.; Maksimovskaya, R. I.; Paukshtis, E. A.; Kozhevnikov, I. V., Esterification of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with n-butanol catalyzed by heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ or its Ce(III) salt. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, *102*, 73-77.
125. Brückman, K.; Che, M.; Haber, J.; Tatibouet, J. M., On the physicochemical and catalytic properties of H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ supported on silica. *Catalysis Letters* **1994**, *25*, 225-240.
126. Srinivasan, R.; Watkins, T.; Hubbard, C.; Davis, B. H., Sulfated zirconia catalysts. The crystal phases and their transformations. *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 725-730.
127. Kuo, C.-H.; Poyraz, A. S.; Jin, L.; Meng, Y.; Pahalagedara, L.; Chen, S.-Y.; Kriz, D. A.; Guild, C.; Gudz, A.; Suib, S. L., Heterogeneous acidic TiO₂ nanoparticles for efficient conversion of biomass derived carbohydrates. *Green Chemistry* **2014**, *16*, 785-791.
128. Essayem, N.; Sapaly, G.; Eternot, M.; Rataboul, F., Method for preparing levulinic acid esters. *WO 2014001486A1* **2014**.
129. Cova, D. R.; Roos, C. W., Esterification of olefins by carboxylic acid. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* **1968**, *7*, 301-302.
130. Fagan, P., Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefins. *WO03085071A1* **2003**.
131. Crane, R. A., Ethyl acetate synthesis from ethylene and acetic acid using solid acid catalysts. *US5973193* **1999**.
132. Heidekum, A.; Harmer, M. A.; Hoelderich, W. F., Addition of carboxylic acids to cyclic olefins catalyzed by strong acidic ion-exchange resins. *Journal of Catalysis* **1999**, *181*, 217-222.
133. Essayem, N.; Martin, V.; Riondel, A.; Védrine, J. C., Esterification of acrylic acid with but-1-ene over sulfated Fe- and Mn-promoted zirconia. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *326*, 74-81.
134. Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y., Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, *212*, 71-75.
135. Sano, K., Process for preparation of lower fatty acid ester. *US5189201* **1993**.
136. Inoue, K., process for producing ethyl acetate. *US5241106A* **1993**.
137. Dijs, I. J.; van Ochten, H. L. F.; van Walree, C. A.; Geus, J. W.; Jennekens, L. W., Alkyl sulphonic acid surface-functionalised silica as heterogeneous acid catalyst in the solvent-free liquid-phase addition of acetic acid to camphene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**, *188*, 209-224.
138. Riondel, A., Procédé de préparation de (méth)acrylate d'isobornyle. *EP0759423A1* **1997**.
139. Gscheidmeier, Process for the continuous preparation of terpene esters. *US5596127A* **1997**.
140. Macho, V.; Kralik, M.; Jurecekova, E.; Hudec, J.; Jurecek, L., Dehydration of C₄ alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C₄ alkenes. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *214*, 251-257.
141. Sandesh, S.; Manjunathan, P.; Halgeri, A. B.; Shanbhag, G. V., Glycerol acetins: fuel additive synthesis by acetylation and esterification of glycerol using cesium phosphotungstate catalyst. *RSC Advances* **2015**, *5*, 104354-104362.
142. Gee, J. C.; Fisher, S., Direct esterification of olefins: The challenge of mechanism determination in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* **2015**, *331*, 13-24.
143. Ghezali, W.; De Oliveira Vigier, K.; Kessas, R.; Jerome, F., A choline chloride/DMSO solvent for the direct synthesis of diformylfuran from carbohydrates in the presence of heteropolyacids. *Green Chemistry* **2015**, *17*, 4459-4464.
144. Misono, M.; Mizuno, N.; Katamura, K.; Kasai, A.; Konishi, Y.; Sakata, K.; Okuhara, T.; Yoneda, Y., Catalysis by heteropoly compounds. III. The structure and properties of 12-heteropolyacids of molybdenum and tungsten and their salts pertinent to heterogeneous catalysis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55*, 400-406.

