



Production de biobutanol à partir de lignocellulose : un nouveau procédé thermochimique

Maricelly Martinez Aguilar

► To cite this version:

Maricelly Martinez Aguilar. Production de biobutanol à partir de lignocellulose : un nouveau procédé thermochimique. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2020. Français. NNT: 2020EMAC0006 . tel-02985332

HAL Id: tel-02985332

<https://theses.hal.science/tel-02985332>

Submitted on 2 Nov 2020

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

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



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

IMT - École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

Cotutelle internationale avec
L'Université de Sherbrooke, Canada

Présentée et soutenue par :
Maricelly MARTINEZ AGUILAR

le 17 juin 2020

Titre :
Production de biobutanol à partir de lignocellulose :
un nouveau procédé thermochimique

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeurs de Thèse :

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi
Jean-Michel LAVOIE, Professeur, Université de Sherbrooke Canada

Jury :

Michèle HEITZ, Professeure, Université de Sherbrooke Canada, Présidente
Bruna REGO DE VASCONCELOS, Professeure, Univ. de Sherbrooke Canada, Examinatrice
José Luis SANCHEZ, Professeur, Université de Saragosse Espagne, Rapporteur

Production de biobutanol à partir de lignocellulose : un nouveau procédé thermochimique

La demande d'énergie au cours des dernières années a augmenté et un grand pourcentage de l'énergie est dérivée des combustibles fossiles, mais l'utilisation de ces carburants a généré des émissions de CO₂ et de la pollution environnementale. Pour ce problème, on a mené des recherches sur l'utilisation des énergies alternatives à partir de biomasse lignocellulosique pour produire des carburants qui réduisent les émissions de CO₂. Le Canada est un pays avec une abondance de résidus lignocellulosiques qui sont une source pour la production de différents produits chimiques. La première partie de l'étude se concentre sur l'étude cinétique de la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique à partir de la cellulose avec un catalyseur homogène (H₂SO₄). La deuxième partie porte sur la conversion de la cellulose en lévulinate (molécule plateforme) en utilisant un catalyseur homogène (H₂SO₄) et un catalyseur solide (Al₂(SO₄)₃). La troisième partie se consacre sur l'étude de l'hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs à base de cuivre. Des techniques d'analyse tels que le SEM, XRD, TPX ont été utilisés pour étudier les catalyseurs supportés et comprendre leur effet sur la réaction. La quatrième partie du projet porte sur l'étude des résultats obtenus des différentes réactions réalisées pour la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique en passant par la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique qui sont des molécules plateforme et potentiellement substituées au biodiesel. Par la suite, l'acide lévulinique est décarboxylé en 2-butanone et le dernier est réduit en 2-butanol en utilisant des catalyseurs bifonctionnels (tel que le Ru / C et le Pt / C) en conditions douces. L'ensemble de ces travaux contribuent à la compréhension des réactions du nouveau procédé de production du butanol.

Mots-clés : Cellulose, Biomasse lignocellulosique, Hydrolyse, Thermochimie, Butanol

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Professeur Jean-Michel Lavoie pour m'avoir donné l'opportunité de travailler au sein du Laboratoire des Technologies de la Biomasse au Canada. Pour moi, travailler avec toi a été de meilleures expériences que j'ai eues dans ma carrière professionnelle. Merci de m'avoir guidé et encouragé surtout aux moments les plus difficiles de ma vie et de mon doctorat.

Un grand merci au Professeur Ange Nzihou pour m'avoir donné l'opportunité de travailler pendant un an avec son équipe au laboratoire RAPSODEE à Albi, France. Vos connaissances et vos exigences m'ont m'ont tiré vers le haut chaque jour dans votre équipe.

Un grand merci au Professeur David Chiaramonti pour m'avoir donné l'opportunité de travailler en Florence pendant un mois avec son équipe de travail RE-CORD. Merci de m'avoir permis d'utiliser vos installations et de m'avoir accompagné pendant ce temps.

Un grand merci à Doan et Xavier pour votre aide et votre collaboration sur plusieurs aspects de mon projet qui ont été indispensables pour le mener à bien.

Un grand merci à Thierry Ghislain, Sophie Beauchemin, Emmanuelle Bahl et Maxime Lessard pour m'avoir aidé dans les analyses de mes échantillons et surtout pour votre amitié. Un grand merci à Simon pour m'avoir aidé avec mes réacteurs et mes appareils brisés. Merci aussi aux techniciens à Albi, Mikael, Jean-Marie, Séverine et Sylvie pour m'avoir aidé pour les analyse des échantillons et la mise en marche de mes réacteurs.

La réalisation de ce projet m'a montré que le travail est un lieu où l'on peut trouver des personnes qui peuvent changer sa vie et la rendre plus heureuse, c'est pour ça que je voudrais remercier mes amis à Sherbrooke : James, Marine, Emmanuelle, Sophie, Thierry, Bruna, Maxime, Rajesh,

Mike, Erik, Iulian, JB, Axel, Florian, Adrian, Emy, et à Albi : Lina, Aissatou, Thomas, Son, Ana, Severin, Antonio, qui ont été là pour m'aider, et pour m'encourager pendant mon projet de recherche.

Je voudrais remercier les personnels à Florence en Italie : Ramin, Gulia et Lorenzo pour m'avoir aidé pendant mon séjour et surtout m'avoir fait découvrir mon café préféré (Latte macchiato decaffeinato).

Merci à ma famille, ma maman, mon papa, mes tantes, ma sœur, mon frère, mes cousins, les copines de mes cousins et mes amis de m'avoir supporté dans ce projet. Merci à ma maman, mon papa et ma tante de m'avoir donné la force pour continuer surtout aux moments les plus difficiles.

Merci à mes amis Luz Marina, Luz Arley, David, Jean-Dominique, Alejandro, Gina, Pao, Mario, mon équipe à Tecnoparque à Medellin, qui ont été toujours là pour moi pour m'aider dans les bons et les mauvais moments.

Cette thèse est faite pour toi maman, tu m'as montré ton courage pour affronter les problèmes, merci de ton amour et de ta patience toujours avec moi, tout ce que j'ai et je suis est grâce à toi. Je t'aime.

Cette thèse a été faite avec beaucoup d'amour, merci à tous, je vous aime.

TABLE DES MATIÈRES

Table des matières

1.	Introduction	1
1.1	Contexte.....	1
1.2	Objectif de la recherche.....	4
1.2.1	Objectif général.....	4
1.2.2	Objectifs spécifiques	4
2.	État de l'art.....	6
2.1	Contexte.....	6
2.2	La biomasse lignocellulosique.....	8
2.3	Le bioraffinage pour la valorisation de la biomasse	12
2.4	La production du 2-butanol	14
2.4.1	Production de l'acide lévulinique et l'esters lévulinate	18
2.4.2	Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone.....	24
2.4.3	Hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol	29
2.5	Mécanismes de réaction pour la production du 2-butanol	37
2.5.1	Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose.....	37
2.5.2	Mécanisme de réaction de la conversion du glucose en méthyl glucopyranose.....	39
2.5.3	Mécanisme de réaction de la conversion du méthyl α -D glucopyranose en méthyl α -D glucofuranose ...	40
2.5.4	Mécanisme de décomposition du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural	41
2.5.5	Mécanisme de la décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en lévulinate de méthyle	42
2.5.6	Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone.....	43
2.5.7	Hydrogénation du 2-butanone à 2-butanol	45
3.	Étude cinétique de la production de lévulinales à partir de la cellulose avec un catalyseur homogène.	48
3.1	Méthodologie	48
3.1.1	Les matières premières et les réactifs	48
3.1.2	Production des lévulinales	48
3.1.3	Techniques de quantification du lévulinate de méthyle	50
3.2	Résultats préliminaires de la production des lévulinales	51
3.2.1	Température de réaction	51
3.2.2	Variation de la concentration initiale du substrat.....	52
3.3	Détermination des paramètres cinétiques	54
3.4	Conclusions	65

4.	Production des lévulines en utilisant un catalyseur homogène.....	67
4.1	Avant-propos	67
4.2	A simple process for the production of fuel additives from residual lignocellulosic biomass	69
4.2.1	Abstract	69
4.3	Introduction	69
4.4	Experimental	71
4.4.1	Response surface methodology	72
4.5	Results and discussion	75
4.5.1	Model analysis.....	75
4.5.2	Effects of reaction parameters.....	78
4.5.3	Optimization of methyl levulinate yield	83
4.5.4	Comparison between different biomasses	85
4.6	Conclusion.....	86
4.7	Acknowledgements.....	87
4.8	Funding	87
5.	Production des lévulines en utilisant un sel métallique	89
5.1	Avant-propos	89
5.2	Production of fuel additives by direct conversion of softwood bark using a cheap heterogeneous catalyst.	91
5.2.1	Abstract.....	91
5.3	Introduction	91
5.4	Experimental	94
5.4.1	Chemicals and materials	94
5.4.2	Experimental setups and procedures	94
5.4.3	Catalyst recovery.....	95
5.4.4	Products analysis.....	95
5.4.5	Response surface methodology	96
5.5	Results and discussion	99
5.5.1	Model analysis.....	99
5.5.2	Effects of reaction parameters.....	103
5.6	Corrosion tests	108
5.7	Catalyst recovery and catalyst efficiency.....	109
5.8	Conclusion.....	110
5.9	Acknowledgements.....	111
5.10	Funding	111
6.	Hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs à base de cuivre.	113
6.1	Abstract.....	113

6.2	Introduction	113
6.3	Experimental	115
6.4	Results and discussion	117
6.4.1	Catalyst characterization.....	117
6.4.2	Levulinic acid production	123
6.5	Conclusion.....	125
6.6	Acknowledgements.....	126
7.	Conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburant	128
7.1	Avant-propos	128
7.2	Conversion of lignocellulosic biomass in biobutanol by a novel thermal process	130
7.2.1	Abstract.....	130
7.3	Introduction	130
7.4	Biobutanol process	132
7.4	Literature review.....	136
7.4.1	Levulinates production from lignocellulosic biomass	136
7.4.2	Conversion of levulinates to 2-butanone.....	138
7.4.3	2-Butanone hydrogenation for biobutanol production	139
7.5	Methodology.....	141
7.5.1	Levulinates production from lignocellulosic biomass	141
7.5.2	Conversion of levulinates to 2-butanone.....	142
7.5.3	2-Butanone hydrogenation for biobutanol production	142
7.6	Results and discussion	143
7.6.1	Levulinates production results	143
7.6.2	Levulinates decarboxylation results	147
7.6.3	2-butanone hydrogenation into 2-butanol results	149
7.7	Conclusions	153
7.8	Acknowledgements.....	153
7.9	Funding	154
8.	Conclusions et Recommandations.....	156
8.1	Conclusions	156
8.2	Recommandations	159
	Bibliographie	162

LISTE DES FIGURES

Fig. 1. Approvisionnement total en énergie primaire par carburant (Grathwohl, 2018).	7
Fig.2. La structure de la biomasse lignocellulosique, adapté de (Elumalai <i>et al.</i> , 2018).	11
Fig.3. Schéma sur la production de biocarburants et bioproduits de deuxième génération, adapté de (Naik <i>et al.</i> , 2010).	13
Fig.4. Schéma conceptuel pour la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique.....	16
Fig. 5. Conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle dans l'alcool et en acide lévulinique dans l'eau catalysée par l'acide sulfurique (Ding <i>et al.</i> , 2015a).....	21
Fig. 6. Conversion du glucose en lévulinate de méthyle dans l'alcool catalysée par le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Zhou <i>et al.</i> , 2014a).	24
Fig. 7. Interprétation spéculative du mécanisme de réaction de la décarboxylation des acides carboxyliques avec du palladium (Maier <i>et al.</i> , 1982).	26
Fig.8. Équilibre céto-énolique de l'acide lévulinique (Moldoveanu, 2009).	27
Fig.9. Décomposition de l'acide lévulinique vers l'angélique lactone (Moldoveanu, 2009).	28
Fig. 10. Groupes fonctionnels organiques des matériaux à base de carbone (Pérez-Mayoral <i>et al.</i> , 2016).....	31
Fig.11. Représentation des deux mécanismes les plus communs de décomposition de l'acide formique.....	36
Fig.12. Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose, tel que suggéré par (Lundgaard <i>et al.</i> , s.d.)...38	
Fig.13. Mécanisme de réaction de la conversion du glucose en méthyl α -D glucopyranose, suggéré par (Lundgaard <i>et al.</i> , s.d.).	39
Fig.14. Mécanisme de réaction de la conversion du méthyl α -D glucopyranose en méthyl α -D glucofuranose, suggéré par (Lundgaard <i>et al.</i> , s.d.).....	40
Fig.15. Mécanisme de décomposition du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural (tel que suggéré par (Assary <i>et al.</i> , 2011).....	41

Fig.16. Mécanisme de la décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en lévulinate de méthyle.	43
Fig.17. Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone.....	44
Fig.18. Mécanisme de réaction pour l'hydrogénation du 2-butanone à 2-butanol.	46
Fig.19. Réacteur batch Parr 5500 series utilisé pour la production des lévulines.....	49
Fig.20. Effets du temps de réaction sur la conversion du glucose (a), le rendement du lévulinate de méthyle (b) et le rendement de l'acide lévulinique (c). Cellulose (20 g/L), H ₂ SO ₄ (0.01 mol/L), 100 mL de méthanol, 180-200 °C, 500 rpm.	51
Fig.21. La production lévulinate de méthyle (LM) et acide lévulinique (AL) à partir de l'α-cellulose, Ratio Cellulose / Acide : 4.8, 100 mL méthanol, 200 °C, 500 rpm, temps de réaction : 3h.....	53
Fig.22. Schéma de la formation du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique à partir de la cellulose.....	55
Fig.23. Application des modèles de (a) pseudo-zéro-ordre, (b) pseudo-premier-ordre et (c) pseudo-deuxième ordre pour la production de lévulinate de méthyle à différentes températures.	59
Fig.24. Application des modèles de (a) pseudo-zéro, (b) pseudo-premier et (c) pseudo-deuxième ordre pour la production de l'acide lévulinate à différentes températures.....	60
Fig.25. Détermination des énergies d'activation et des facteurs pre-exponentiels pour le lévulinate de méthyle (Δ) et l'acide lévulinique (o).	62
Fig.26. Valeurs expérimentaux et théoriques pour la conversion du glucose, le rendement du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique.	64
Fig.27. 3D response surface plots and isoresponse curves of methyl levulinate yield versus cellulose content and temperature (a); acid concentration and reaction time (b) and reaction time and temperature (c) obtained from the acid catalyzed treatment of cellulose in methanol.	81
Fig.28. 3D response surface plots and isoresponse of levulinic acid yield versus reaction time and temperature (a) and acid concentration and reaction time (b) obtained from alcoholysis of cellulose using H ₂ SO ₄ as catalyst.....	82
Fig.29. 3D response surface plots and isoresponse curves of residues production versus acid concentration and reaction time (a); cellulose content and temperature (b) obtained from results of cellulose conversion using an acid catalyst in methanol.	83

Fig. 30. 3D response surface plots of methyl levulinate yield versus catalyst concentration and reaction time (a) as well as temperature and reaction time (b) obtained from the acid catalyzed treatment of softwood bark using a metal salt as catalyst in methanol	106
Fig. 31. 3D response surface plots of levulinic acid yield versus catalyst concentration and reaction time (a) as well as temperature and reaction time (b) obtained from the acid catalyzed alcoholysis of softwood bark using a metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) as catalyst.....	106
Fig. 32. 3D response surface plots of residue production versus catalyst concentration and reaction time obtained from the acid catalyzed methanolysis of softwood bark using a metal salt as catalyst	107
Fig.33. Recyclability of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for methyl levulinate and levulinic acid production. Reaction conditions: catalyst concentration 0.07 mol/L, biomass concentration 2.5 %, 5.7 h at 180 °C and 200 °C.	110
Fig.34. CO_2 -TPD of the supported catalysts	119
Fig.35. NH_3 -TPD of the supported catalysts	119
Fig.36. Superposed XRD patterns for the 10 wt% CuO/ γ - Al_2O_3 catalyst (a); alumina support (b); 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalyst (c); Pural-MG30 support (d); 10 wt% CuO/HAP catalyst (e) and HAP support (f).....	121
Fig.37. SEM analysis of the initial supports and the supported catalysts.....	122
Fig.38. Transmission electron microscopy analysis for a) 10 wt% CuO/ γ - Al_2O_3 , b) 10 wt% CuO/HAP, c) 10 wt% CuO / Pural-MG30.	123
Fig.39. ML conversion as a function of reaction time at 150 °C and 500 rpm.....	124
Fig.40. ML conversion (a) and LA yield (b) using the 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalyst at different temperatures (100, 120, 150 °C) and 500 rpm.	125
Fig.41. General mechanism of 2-butanol production reactions	132
Fig.42. Suggested pathway for the production of 2-butanol from lignocellulosic biomass using the three step process presented in this work.	135
Fig.43. Keto-enol equilibrium in the pyrolysis of levulinic acid.	139
Fig.44. Levulinic acid decomposition by pyrolysis to produce angelica lactone.....	139

Fig.45. 3D response surface plots of methyl levulinate yield versus cellulose content and temperature (a); acid concentration and reaction time (b) and reaction time and temperature (c) obtained from the acid catalyzed treatment of cellulose in methanol.	144
Fig.46. 3D response surface plots of levulinic acid yield versus reaction time and temperature (a) and acid concentration and reaction time (b) obtained from alcoholysis of cellulose using H ₂ SO ₄ as catalyst.	145
Fig.47. 3D response surface curvature and isoresponse curve of 2-butanone yield as a function of reaction time and temperature.	147
Fig. 48. Thermodynamic results of the levulinic acid pyrolysis using FactSage	148
Fig. 49. Qualitative chromatogram of GC-MS obtained from levulinic acid pyrolysis. A) 2-butanone; B) 2-pentanone; C) Toluene; D) O-xylene; E) gamma valerolactone; F) levulinic acid; G) angelica lactone; H) etanone.....	149
Fig. 50. Results obtained from the characterization of 2-butanol production for each factor. ...	152

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Exemple de composition pour différentes biomasses lignocellulosiques exprimées en en pourcentage sur base sèche (Hamelinck et al., 2005).	10
Tableau 2. Propriétés de combustion du 2-butanol, de l'éthanol et de l'essence, (Jin et al., 2011), (Nanda et al., 2017)	15
Tableau 3. Nom et fonction des opérations envisagées	17
Tableau 4. Paramètres cinétiques du rendement en lévulinate de méthyle (LM) et en acide lévulinique (AL).....	61
Tableau 5. Constantes de vitesse de la conversion du glucose à différentes températures de réaction.	61
Tableau 6. Résultats de l'énergie d'activation (E_a) le facteur pre-exponentiel (A).....	62
Tableau 7. Paramètres des énergies d'activation et des facteurs pre-exponentiels rapportés sur la littérature.	63
Table 8. Factors (and levels) used in the statistical model for the direct conversion of cellulose to methyl levulinate and levulinic acid.....	73
Table 9. Results of the central composite design for production of methyl levulinate and levulinic acid from α -cellulose using H_2SO_4 as catalyst and methanol as solvent.....	74
Table 10. Significance of regression coefficient for methyl levulinate, levulinic acid yields and residue production for direct conversion of α -cellulose in methanol using H_2SO_4 as catalyst.	77
Table 11. Analysis of variance (ANOVA) of RSM regression analysis for the methyl levulinate, levulinic acid yields and residue production for the conversion of α -cellulose using H_2SO_4 as catalyst in methanol.....	78
Table 12. Levulinate results obtained from different biomasses using optimal conditions. acid concentration: 0.18 mol/L; cellulose content of 2.5 wt%; reaction time of 4h at 200 °C. (Product yield (%) based on cellulose content)	85

Table 13. Factors values and their corresponding levels in the statistical model for the conversion of softwood barks to methyl levulinate and levulinic acid.	97
Table 14. Experiment matrix and experimental results for methyl levulinate and levulinic acid production in methanol using aluminum sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as catalyst.....	98
Table 15. Significance of regression coefficient for methyl levulinate yield, levulinic acid yield and residues production for the conversion of softwood bark in methanol using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst.	101
Table 16. Analysis of variance (ANOVA) of methyl levulinate and levulinic acid production from softwood bark in methanol using a metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).	102
Table 17. BET areas for supported catalysts and supports.....	117
Table 18. Properties for combustion of 2-butanol as compared to ethanol and gasoline (Rakopoulos et al., 2011) (Rice et al., 1991).	134
Table 19. Levulinate results obtained from different biomass using the optimal conditions. acid concentration: 0.1796 mol/L, cellulose content: 2.5 wt%, reaction time: 4 h at 200 °C. (Yield of products (%) based on cellulose content).....	146
Table 20. Reaction conditions for the hydrogenation of 2-butanone into 2-butanol using bifunctional catalysts (5 wt% Ru/C and 10 wt% Pd/C).....	150

LISTE DES ACRONYMES

GES	Émissions de gaz à effet de serre
iLUC	Changements indirects dans l'affectation des sols
HVP	Huile végétale pure
E_a	Énergie d'activation
A	Facteur pre-exponentiel
NREL	National renewable energy laboratory
GVL	γ -valerolactone
LA	Levulinic acid
ML	Methyl levulinate
HMF	Hidroxymethylfurfural
HPLC	High-performance liquid chromatography
CCD	Central composite design
RSM	Response surface methodology
FAME	Fatty acid methyl esters
ANOVA	Analysis of variance
SS	Sum of squares
Df	Degrees of freedom
MS	Mean square
NSERC	Natural sciences and engineering research council of Canada
S_{BET}	Brunauer-Emmett-Teller surface area
XRD	X-ray diffraction
TPD	Temperature-programmed desorption
SEM	Scanning electron microscopy
TEM	Transmission electron microscopy
HAP	Hydroxyapatite

1.Introduction

1.1 Contexte

L'énergie et les produits chimiques qui sont actuellement consommés dans le monde entier proviennent en grande partie de combustibles fossiles, ce qui suscite deux préoccupations majeures, l'incertitude liée à l'approvisionnement durable en énergie et la production d'émission de gaz à effet de serre (GES). En 2017, la consommation mondiale de pétrole a été d'environ 97.4 milliards de barils principalement utilisés pour les transports. La consommation de ce carburant fossile devrait augmenter à raison de 1.4 % par an pour les 25 prochaines années. Il existe toutefois des preuves tangibles soulignant la possibilité que la production du pétrole ne puisse pas faire face à la demande dans un avenir proche (Steinfeld, 2006a).

L'exploitation des combustibles fossiles est une source importante d'émission de dioxyde de carbone (CO₂), ce qui est l'un des facteurs à l'origine du réchauffement climatique. Pour faire face à cette réalité, des sources d'énergie renouvelables ont été explorées. À cet effet, la biomasse représente une source abondante et peu coûteuse de carbone renouvelable, qui peut être transformé en énergie, carburants et produits chimiques.

Les carburants renouvelables alternatifs à ce jour sont, entre autres, les biocarburants à base d'alcool (bioéthanol), d'huile (biodiesel), de combustibles gazeux (hydrogène, gaz de pétrole liquéfié, etc.) ou de biogaz. Depuis plusieurs décennies, l'éthanol a été largement utilisé comme additif ou carburant dans les moteurs à allumage commandé ainsi que dans les moteurs diesel (Shahir *et al.*, 2014). Cet alcool possède un indice d'octane élevé, il engendre une amélioration

des caractéristiques antidétonantes et il peut réduire les émissions de gaz à effet de serre (Anderson *et al.*, 2012).

Depuis 2010, le gouvernement du Canada a mis en fonction le règlement sur les carburants renouvelables (SOR/2010-189) pour la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans le secteur du transport. Ce règlement exige que les producteurs et importateurs d'essence du Canada ajoutent un minimum de 5 % de carburant renouvelable (en volume) dans les distillats qui sont distribués chaque année. En octobre 2019, le Ministère des Ressources Naturelles du Québec a présenté un projet de règlement pour que chaque litre de carburant au Québec contienne 15 % d'éthanol d'ici 2025 (« Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles », s.d.). Cependant, il n'existe pas de mandat clair pour ce qui est du butanol dans l'essence.

Lors des dernières années, le biobutanol a attiré l'attention, car certaines de ses propriétés (en tant que carburant) sont supérieures à celles de l'éthanol, telles que sa valeur énergétique et son indice d'octane; pouvant donc en faire un substitut à l'éthanol dans l'essence. De plus, il apporte de meilleures propriétés au niveau de la valeur énergétique (Szulczyk, 2010). Le marché mondial du butanol devrait atteindre 247 milliards de dollars d'ici 2020 en raison de ses avantages par rapport à l'éthanol et au biodiesel (Kushwaha *et al.*, 2018).

Le butanol est actuellement principalement produit par synthèse chimique. Le procédé de production alternatif implique trois réactions consécutives. La première réaction en phase liquide est la déshydrogénation de l'éthanol pour obtenir des acétaldéhydes (Santacesaria *et al.*, 2012), suivie de la condensation aldolique de l'acétaldéhyde (Chheda et Dumesic, 2007), puis de l'hydrogénation du butyraldéhyde et du 2-buten-ol en n-butanol. Le butanol peut également être obtenu à partir d'acétolactate et d'acétoïne en utilisant certaines souches de *Lactobacillus*. Malheureusement, l'intérêt envers ce procédé a diminué dû aux faibles rendements, une phase de récupération coûteuse et des coûts élevés des substrats de fermentation (Jones et Woods, 1986; Ndaba *et al.*, 2015).

Pour que le biobutanol ait un impact significatif en tant que biocarburant, la matière première doit être abordable et produite à de larges volumes, impliquant que l'utilisation de la biomasse abordable (comme la biomasse lignocellulosique) pourrait favoriser l'implantation du biobutanol comme biocarburant souhaité.

L'objectif de ce travail vise à démontrer la possibilité de produire du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique à travers d'une nouvelle route thermochimique. L'originalité de cette étude se situe en l'utilisation des matières lignocellulosiques comme matières premières et en la séquence de la réaction globale qui est divisée en 3 étapes: 1) l'hydrolyse de la biomasse pour la production des lévulines, 2) la décarboxylation du lévulinate de méthyle pour la production de 2-butanone et 3) l'hydrogénation du 2-butanone pour la production de 2-butanol. Les conditions expérimentales pour chaque étape du procédé ont été optimisées en utilisant la méthodologie de la surface de réponse (RSM). Une telle approche pourrait constituer une voie possible pour réduire les problèmes classiques de production du 2-butanol et contribuer à la mise à l'échelle de sa production à faible coût.

L'exposé de ce travail s'articulera autour de 8 chapitres. Le Chapitre 1 présentera l'introduction et les objectifs de la recherche. Le Chapitre 2 est consacré à une étude bibliographique sur les biocarburants de deuxième génération, la production du biobutanol, une revue de la littérature et le mécanisme de réaction de chaque étape du nouveau procédé proposé. La revue de la littérature et le mécanisme de réaction ont permis la définition du cadre de cette étude. Le Chapitre 3 présente les résultats obtenus de l'étude cinétique de la production de lévulines à partir de la cellulose avec un catalyseur homogène. Dans le Chapitre 4 et le Chapitre 5 sont présentés sous forme d'articles scientifiques la production des lévulines à partir de la cellulose lignocellulosique en utilisant un catalyseur homogène et un catalyseur solide. Dans le Chapitre 6 est présenté sous forme d'article l'hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs à base de cuivre. Dans le Chapitre 7 est présenté également sous forme d'article l'étude de la conversion de la biomasse lignocellulosique en

biobutanol par un nouveau procédé thermochimique. Finalement le Chapitre 8 présente les conclusions de ce travail et propose quelques futurs travaux de recherche.

1.2 Objectif de la recherche

1.2.1 Objectif général

Ce projet de recherche a pour objectif la production du 2-butanol directement à partir de la biomasse lignocellulosique grâce à un nouveau procédé thermochimique.

1.2.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques de ce projet sont :

- Étudier les cinétiques du mécanisme de réaction de la production des lévulines en utilisant un catalyseur homogène.
- Analyser la conversion de la cellulose lignocellulosique en lévulines en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes.
- Étudier l'hydrolyse du méthyle lévulinate en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs supportés à base de cuivre.
- Déterminer la possibilité de la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique en passant par la production des lévulines via une nouvelle voie thermochimique.

2. État de l'art

2.1 Contexte

Les ressources énergétiques d'origine fossile, telles que le pétrole, le charbon et le gaz naturel, sont actuellement responsables d'environ le 81 % de la consommation mondiale d'énergie primaire, correspondant chacune à 31, 29 et 21 % respectivement (Fig. 1). Face à la diminution des réserves de pétrole brut, à la demande accrue de combustibles dans le monde, aux préoccupations climatiques liées et à l'utilisation de sources d'énergie fossile, lors des dernières années, plusieurs études ont visé la découverte des nouvelles alternatives industrielles pour une production d'énergie propre (Stevens et Verhé, 2004).

L'exploitation des combustibles fossiles est une source importante d'émission de dioxyde de carbone (CO_2), ce qui est l'un des facteurs à l'origine du réchauffement climatique. Pour faire face à cette réalité, des sources d'énergie renouvelables ont été explorées. À cet effet, la biomasse représente une source abondante et peu coûteuse de carbone renouvelable, qui peut être transformé en énergie, carburants et produits chimiques.

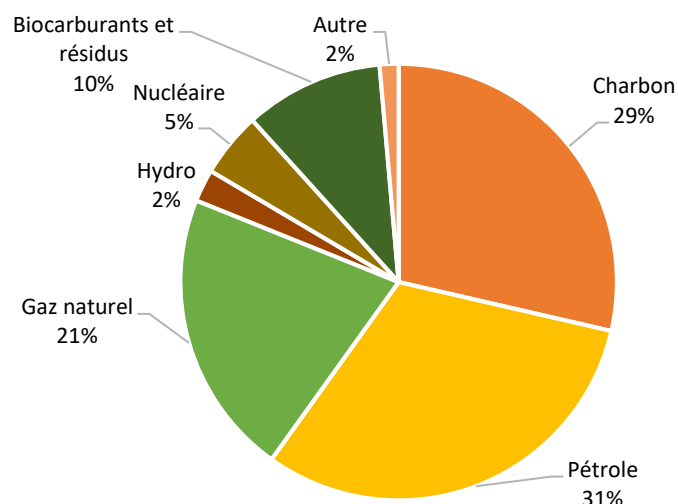


Fig. 1. Approvisionnement total en énergie primaire par carburant (Grathwohl, 2018).

Au Canada, l'industrie du bois génère importants volumes de résidus (tels que les écorces et la sciure de bois). En raison du déclin de l'industrie des pâtes et papiers, les volumes de biomasse résiduelle ne cessent d'augmenter, ce qui entraîne des problèmes environnementaux dus à l'accumulation de tels résidus. Les prix des résidus lignocellulosiques générés par le secteur forestier sont maintenant abordables (inférieur à 5\$/tonne pour les écorces et inférieur à 50\$/tonne pour les copeaux de bois) générant ainsi de nouvelles opportunités pour donner une seconde vie à ces résidus. Des résidus agricoles sont également produits en grandes quantités dans le monde entier, en partie à cause de la croissance démographique mondiale combinée à la production croissante de biocarburants de première génération générant d'importants volumes de résidus (tels que le maïs et la canne à sucre). Par conséquent, les résidus lignocellulosiques et agricoles représentent également une bonne occasion de rendre la production des biocarburants et des molécules à haute valeur ajoutée économiquement viable.

Les avancées récentes en matière de modélisation et d'accès à de nouvelles données ont permis d'avancer dans l'estimation des émissions de gaz à effet de serre (GES). Afin de garantir une baisse des émissions de gaz à effet de serre, il y a une nouvelle approche en matière d'émissions liées aux changements indirects dans l'affectation des sols (« indirect land-use

change » ou iLUC) qui sont associées à la production de biocarburants, de bioproduits obtenus à partir de la biomasse (Kim et Dale, 2011).

Les biocarburants commerciaux dans des conditions appropriées peuvent fournir des niveaux d'atténuation modérés des émissions de gaz à effet de serre (GES), et les biocarburants de deuxième génération peuvent présenter une atténuation plus élevée des GES. L'éthanol produit à partir de la canne à sucre présente la plus grande atténuation nette « moyenne » de GES aujourd'hui; le biodiesel fournit une atténuation de 30 à 60 % par rapport au diesel; la bioénergie commerciale issue de la biomasse solide produit des émissions comprises généralement entre 26 et 48 gCO₂e / kWh, permettant d'atténuer considérablement les émissions de gaz à effet de serre (Dahiya, 2014; Thamsiroj et Murphy, 2011).

2.2 La biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique comprend les résidus agro-industriels (la canne à sucre, la bagasse, les flocons de maïs, les épis de maïs, la paille de riz, la paille de blé, les résidus d'orge utilisée pour la production de la bière, et les résidus de café), les cultures énergétiques (*Miscanthus*, *Nicotiana*, *Panicum virgatum* et *Phleum pratense*) et des matières ligneuses (les résidus de la forêt tels que les branches, les écorces, les déchets d'usines de pâte et de papier, les déchets de bois, etc.) (Steinfeld, 2006b).

Aujourd'hui, la production mondiale de biomasse lignocellulosique représente environ 220 milliards de tonnes sèches par an. Cette dernière fournit actuellement 50 EJ de l'énergie dans le monde, représentant 10 % de la consommation annuelle globale d'énergie primaire (Zhu *et al.*, 2018). Au Canada, la coupe moyenne de bois a été estimée à 167.5 millions de m³, créant plus de 60 millions de tonnes de résidus en base annuelle (Naik *et al.*, 2010). Les récoltes annuelles proviennent d'environ 1 million d'hectares, ce qui représente seulement environ 0.25 % du total des terres forestières du Canada.

Également au Canada, les résidus de culture de maïs, de blé, d'orge, de canola, d'avoine et de soja représentent 19 %, 33 %, 18 %, 14 %, 7 % et 4 % respectivement du total des résidus de culture (Li *et al.*, 2012). Les principales composantes de la biomasse lignocellulosique sont la cellulose (14-47 %), l'hémicellulose (18-25 %), la lignine (18-28 %), les cendres ou composés inorganiques (0.3-6 %) et les extractibles (2-18 %). La composition de différents types de biomasse est présentée au Tableau 1.

Les pourcentages de cellulose pour le bois franc et le bois mou oscillent entre 40 % et 50 % tandis que pour les pailles, cette valeur est plutôt de l'ordre de 30 %. Les hémicelluloses se retrouvent dans le bois franc à raison de 13 % à 18 %, tandis que pour les feuillus et les pailles avec un pourcentage plus élevé (22 % et 26 % respectivement) est généralement observé. La quantité moyenne de lignine dans les feuillus et les résineux est d'approximativement 28 %, alors que la quantité de lignine dans les pailles est de l'ordre de 18 %.

La Fig.2 illustre une représentation de la structure typique de la biomasse lignocellulosique où l'on distingue clairement la cellulose comme étant la composante principale. Il s'agit d'un polymère linéaire dont l'unité de base est le glucose, lié par les liaisons β -1,4. Le degré de polymérisation de la cellulose dépend du type de plante, mais varie généralement entre 2000 et 27000 unités de glucane (Tahezadeh et Karimi, 2007). Dans la cellulose native, trois liaisons hydrogène par unité glucosyl se produisent, soit deux liaisons hydrogène intramoléculaires et une liaison hydrogène intermoléculaire à une molécule de cellulose voisine. Les liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires dans la structure de la cellulose permettent la formation d'un réseau rigide de microfibrilles qui se rejoignent pour construire et former des fibrilles qui mènent ensuite à la formation de fibres. Ces macromolécules de cellulose adoptent soit une forme cristalline (ordonnées) ou amorphe (moins ordonnées).

Tableau 1. Exemple de composition pour différentes biomasses lignocellulosiques exprimées en en pourcentage sur base sèche (Hamelinck et al., 2005).

Matière première	Bois Franc			Bois Mou	Herbe
	Faux Acacia	Peuplier hybride	Eucalyptus	Pin	Panic érigé
Cellulose	41.61	44.70	49.50	44.55	31.98
- Glucane 6C					
Hémicellulose	17.66	18.55	13.07	21.90	25.19
-Xylan 5C	13.86	14.56	10.73	6.30	21.09
-Arabinan 5C	0.94	0.82	0.31	1.60	2.84
-Galactan 6C	0.93	0.97	0.76	2.56	0.95
-Mannan 6C	1.92	2.20	1.27	11.43	0.30
Lignine	26.70	26.44	27.71	27.67	18.13
Cendre	2.15	1.71	1.26	0.32	5.95
Acides	4.57	1.48	4.19	2.67	1.21
Extractives	7.31	7.12	4.27	2.88	17.54

Les régions cristallines sont plus difficiles à hydrolyser que les régions amorphes et par conséquent, la dégradation chimique ou enzymatique de la cellulose est plus difficile parce qu'une portion de la cellulose possède une plus forte cristallinité (Mussatto, 2016). Les chaînes de cellulose interagissent via des forces Van der Waals qui contribuent de manière significative à leur stabilisation et déterminent la structure cristalline conférant une résistance structurelle aux plantes.

L'hémicellulose est le second composant le plus abondant de la biomasse. Il s'agit d'un groupe de polysaccharides complexes et hétérogènes constitués de molécules de sucre à 5 carbones ou pentoses (tels que le xylose et l'arabinose), des sucres à 6 atomes de carbone ou hexoses (tels que le glucose, le mannose et le galactose). Par ailleurs, les polymères d'hémicellulose peuvent être ramifiés avec des groupes fonctionnels tels qu'un groupe acétyle, un groupe méthyle et des

acides tels que l'acide cinnamique, l'acide acétique, l'acide D-glucuronique et l'acide D-galacturonique, conférant à la molécule un degré de polymérisation au-dessus de 200 (Saha, 2003). En raison de sa nature amorphe, l'hémicellulose est plus susceptible de se dépolymériser que la cellulose, particulièrement dans des conditions acides.

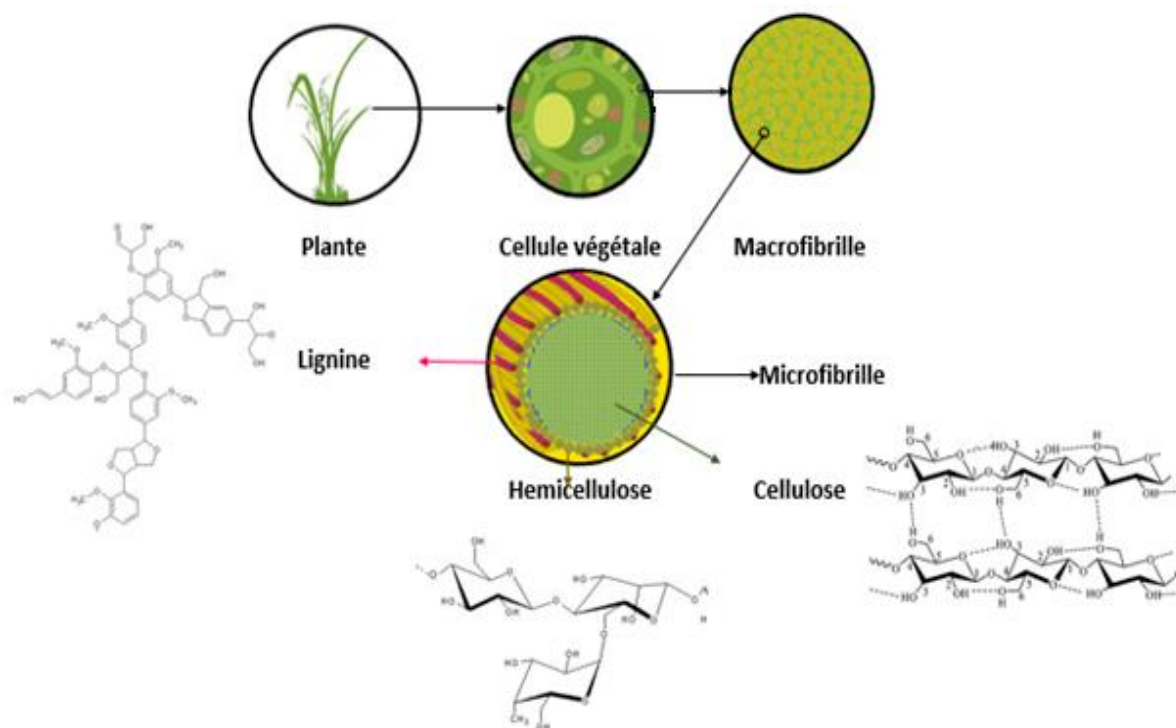


Fig.2. La structure de la biomasse lignocellulosique, adapté de (Elumalai *et al.*, 2018).

La lignine est un polymère complexe qui provient de la répétition de différentes molécules constitutives de nature phénylpropane incluant l'alcool p-coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Sun, 2010). La structure de la lignine est complexe en raison de la nature de ses multiples unités structurales qui ne sont pas régulièrement répétées en raison du fait que la composition et la structure de la lignine varient en fonction de l'origine de la ressource et du procédé d'obtention utilisé (Sun, 2010).

2.3 Le bioraffinage pour la valorisation de la biomasse

Le concept de bioraffinerie implique une valorisation de la biomasse lignocellulosique intégrant les procédés de conversion de la biomasse pour produire des carburants, de l'énergie ainsi que des produits chimiques (Cherubini, 2010). Selon l'American National Renewable Energy Laboratory (NREL), les processus de bioraffinage se composent d'un fractionnement efficace de la biomasse en énergie et en divers produits à valeur ajoutée en utilisant des procédés physiques et/ou biochimiques et/ou thermochimiques (Stöcker, 2008).

Il a été établi que dans une bioraffinerie, trois procédés principaux sont impliqués pour la conversion de la biomasse :

1- Le procédé de raffinage primaire comprend la séparation des composants de la biomasse (cellulose, hémicellulose, lignine, des protéines, des acides aminés, de l'huile végétale pure (HVP), les minéraux, les composés pour la chimie fine et les composés pharmaceutiques) à partir des techniques classiques suivantes (Amarasekara, 2013):

- Le prétraitement physique (broyage) consistant à diminuer la taille des particules de la biomasse.

- Les prétraitements physico-chimiques qui comprennent les techniques telles que l'extraction à l'eau chaude (Laser *et al.*, 2002), l'explosion/expansion des fibres à l'ammoniac, le dioxyde de carbone supercritique, les solvants organiques (organosolv) (Chum *et al.*, 1988), les liquides ioniques et l'explosion à vapeur.

- Le prétraitement chimique comprennent l'utilisation de produits chimiques tels que les acides concentrés et dilués (Goldstein et Easter, 1992) (Saha et Bothast, 1999), le dioxyde de soufre, les alcalins (Koullas *et al.*, 1993) et les techniques telles que l'oxydation par voie humide (Schmidt et Thomsen, 1998) et les prétraitements à l'ozone.

- Les prétraitements biologiques utilisent des microorganismes tels que les champignons pour dégrader l'hémicellulose et/ou la lignine. L'exposition de la cellulose à des enzymes de saccharification permet par la suite son hydrolyse.

2- Le procédé de raffinage secondaire comprend la conversion des fractions intermédiaires vers les produits finaux, idéalement de plus haute valeur ajoutée (par exemple les biocarburants) ainsi que la production d'intermédiaires chimiques. Les produits chimiques intermédiaires impliquent de façon non restrictive des alcools ou acides et des produits chimiques de plateformes comme l'acide lévulinique ou lévulinate de méthyle, l'acide lactique ou encore des composés phénoliques. Les procédés de conversion secondaires impliquent des processus thermochimiques (par exemple, la gazéification, la pyrolyse et liquéfaction) et/ou des processus biochimiques (par exemple, la fermentation) (Amarasekara, 2013).

Les résidus de toutes les étapes du processus sont utilisés pour la production d'électricité et de chaleur. Une représentation schématique d'un processus de bioraffinage est présentée à la Fig.3.

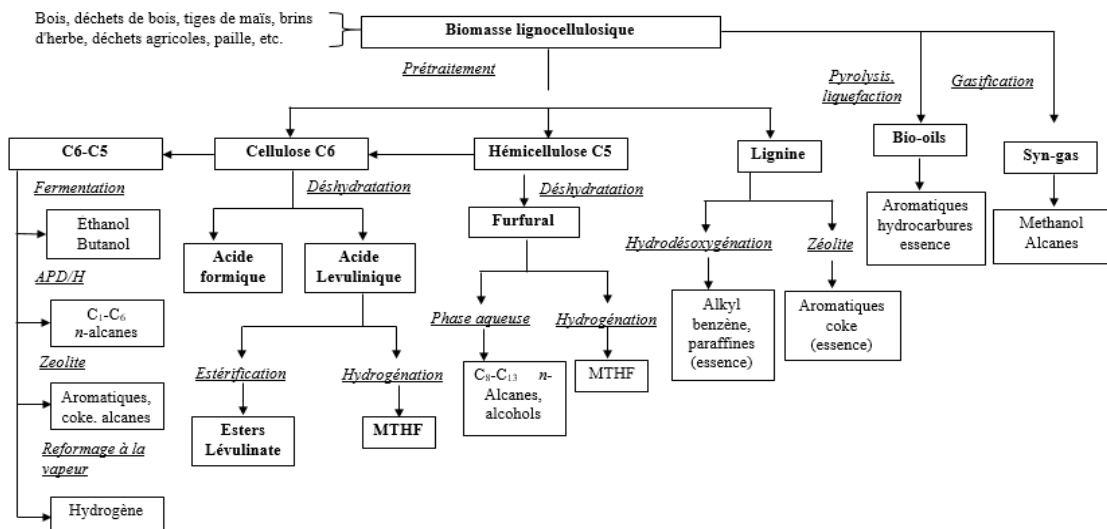


Fig.3. Schéma sur la production de biocarburants et bioproduits de deuxième génération, adapté de (Naik et al., 2010).

2.4 La production du 2-butanol

Le 2-butanol ou *sec*-butanol (C_4H_9OH) est un alcool aliphatique secondaire. Ce dernier est utilisé comme substance intermédiaire dans la synthèse chimique de plusieurs produits et en tant que solvant pour une variété d'applications industrielles tel que pour l'industrie textile, l'industrie pharmaceutique sans oublier dans le domaine de l'énergie. La molécule a également été rapportée pour son utilisation comme co-solvant du méthanol afin d'améliorer le taux d'octane de l'essence (Prezelj *et al.*, 1988).

Par rapport à l'éthanol, le 2-butanol est moins sensible à l'eau, moins corrosif, moins volatile, moins inflammable, plus soluble dans le diesel et l'essence sans l'utilisation de co-solvants et il possède une toxicité réduite en ce qui concerne l'exposition physique (Jin *et al.*, 2011). En plus, la faible pression de vapeur du butanol permet son utilisation dans les pipelines de transport d'essence existants sans nécessiter d'adaptation significative (Nanda *et al.*, 2017).

La valeur calorifique du butanol (29.2 MJ/L) est 30 % supérieure à celle de l'éthanol (21.2 MJ/L) et 10 % inférieure à celle de l'essence (32.5 MJ/L). Par ailleurs, l'indice d'octane du butanol est beaucoup plus proche de l'essence, indiquant certaines propriétés de carburant similaires. Une comparaison des propriétés du butanol avec celles de l'éthanol et de l'essence est présentée au Tableau 2.

Environ 1.1 milliard de gallons de n-butanol sont générés chaque année par synthèse pétrochimique, représentant actuellement un marché variant de \$7-8.4 milliards USD. Le marché du butanol se développe à un taux de 3 % par an et devrait atteindre 9.9 milliards de dollars d'ici 2020 (Jones et Woods, 1986; Ndaba *et al.*, 2015).

Tableau 2. Propriétés de combustion du 2-butanol, de l'éthanol et de l'essence, (Jin et al., 2011), (Nanda et al., 2017)

Propriété	Butanol	Éthanol	Essence
Formule chimique	C ₄ H ₉ OH	C ₂ H ₅ OH	H, C ₄ -C ₁₂
Valeur calorifique (MJ/L)	29.2	21.2	32.5
Indice d'octane	101	129	91-99

Traditionnellement, le 2-butanol était produit par un processus d'hydratation du n-butène avec l'eau en présence d'acide sulfurique (comme catalyseur). Toutefois, ce processus a été éliminé en raison de certains inconvénients graves tels que la corrosion et les investissements excessifs nécessaires pour les équipements. Après, pour le processus d'hydratation, de nombreux catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été développés avec succès, tels que l'hétéropolyacide, la résine et le tamis moléculaire. Bien que des progrès significatifs aient été accomplis, de nombreux inconvénients subsistent, tels que la courte durée de vie du catalyseur et une faible conversion du n-butène (<10 %).

Ce projet comportera trois étapes de base visant la production du 2-butanol à partir de cellulose en employant une nouvelle approche thermochimique :

- Étape 1 : Production de l'acide lévulinique et d'esters lévuliniques.
- Étape 2 : Conversion du lévulinate de méthyle en 2-butanone.
- Étape 3 : Réduction du butanone pour la production du biobutanol.

Pour produire du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique, il est nécessaire d'effectuer trois réactions différentes. La première vise la production des lévulines issus de la biomasse lignocellulosique. Les lévulines seront convertis en 2-butanone dans la deuxième étape et finalement le 2-butanol sera obtenu à partir de l'hydrogénation du 2-butanone dans la

troisième et dernière étape. Pour cette dernière, l'hydrogénation du 2-butanone sera faite en utilisant l'acide formique comme source d'hydrogène, ce dernier étant produit à partir de l'alcoolyse de la biomasse lignocellulosique (étape 1). La Fig.4 montre un schéma conceptuel de l'obtention du 2-biobutanol où chaque réaction a une étape de séparation et purification des produits principaux en vue de leur utilisation ultérieure (dans la réaction suivante). Chaque réacteur possède un système de filtration pour la récupération des résidus et/ou du catalyseur et un système de séparation par distillation dans chaque étape ; tandis que l'identification de chaque opération unitaire est faite au Tableau 3.

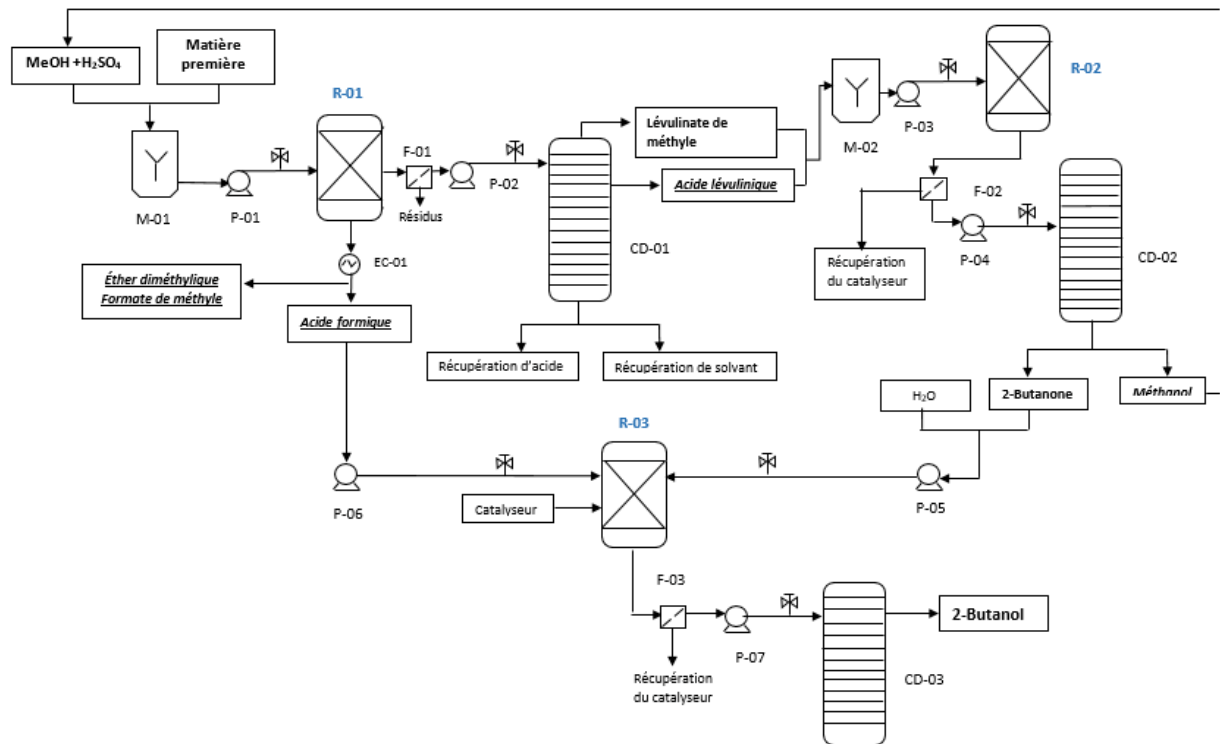


Fig.4. Schéma conceptuel pour la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique.

Tableau 3. Nom et fonction des opérations envisagées

Nom de l'unité	But de l'opération de l'unité
M-01	Mélangeur 01
M-02	Mélangeur 02
R-01	Réacteur 01-Production du lévulinate de méthyle
R-02	Réacteur 02-Production du 2-butanone
R-03	Réacteur 03-Production du 2-butanol
P-01	Pompe 01
P-02	Pompe 02
P-03	Pompe 03
P-04	Pompe 04
P-05	Pompe 05
P-06	Pompe 06
P-07	Pompe 07
F-01	Filtre 01
F-02	Filtre 02
F-03	Filtre 03
EC-01	Échangeur de Chaleur
CD-01	Colonne de distillation 01
CD-02	Colonne de distillation 02
CD-03	Colonne de distillation 03

En vue de planifier le procédé dans son ensemble, chaque étape de la production du 2-butanol sera expliquée ci-dessous :

2.4.1 Production de l'acide lévulinique et l'esters lévulinate

L'acide lévulinique (4-acide oxopentanoïque, β -acide acétylpropionique, γ -acide ketovalérique) est une molécule organique possédant une fonction cétone ainsi qu'un groupement acide carboxylique et cette dernière a souvent été considérée comme une molécule à haute valeur ajoutée. Cet acide est soluble dans l'eau, l'éthanol et l'éther, acétone et autres solvants organiques (Timokhin *et al.*, 1999).

Les esters de l'acide lévulinique ont également montré de nombreuses applications potentielles dans le domaine des arômes et l'industrie de l'énergie. Ces composés sont utilisés comme additifs pour l'essence et le diesel, car ils offrent une forte lubrification, une moins grande toxicité, une stabilité du point d'éclair et de meilleures propriétés d'écoulement dans le froid (Lomba *et al.*, 2013a). Ils sont potentiellement abondants et renouvelables (Zhang *et al.*, 2012a). Les groupes fonctionnels de l'acide lévulinique et ses esters permettent d'utiliser ces molécules comme substrat pour différents types de réaction de condensation et d'addition en chimie organique.

L'acide lévulinique a été mentionné pour la première fois par le professeur G.J. Mulder. Il a produit l'acide lévulinique en chauffant le fructose avec de l'acide chlorhydrique (Mulder, 1840). La première production commerciale d'acide lévulinique a été faite dans un autoclave par A.E. Statley dans les années 1940 et en 1953, la société américaine Quaker Oats a développé un processus continu pour la production d'acide lévulinique (Zhou *et al.*, 2014a). En 1956, l'acide lévulinique a été identifié comme une plateforme chimique à fort potentiel (Peng *et al.*, 2012a). En 2004 le Département américain de l'énergie (U.S. DoE) a identifié l'acide lévulinique comme

l'un des 12 produits chimiques plateforme en leur concept avec de la bioraffinerie (Wu *et al.*, 2012a).

De nombreux concepts pour la production commerciale d'acide lévulinique sont basés sur une technologie reposant sur l'utilisation d'acides. Les procédés sont conduits de manière continue en utilisant de la lignocellulose comme matière première. Cette dernière est imprégnée par un acide minéral dilué dans l'eau pour être par la suite transféré dans un réacteur à haute pression où elle est chauffée avec de la vapeur pour produire l'acide lévulinique. Après le refroidissement du mélange et la filtration des sous-produits solides; l'acide lévulinique formé est séparé du catalyseur acide minéral par extraction sans neutralisation du catalyseur. Ceci permet la récupération de l'acide, tandis que le produit peut être purifié à partir du solvant organique. L'acide lévulinique pur est par la suite isolé par distillation.

D'autres entreprises ont développé des technologies basées sur ce concept soit : Biofine, Segetis et GFBiochemicals. Cette dernière possède la plus grande usine de production opérationnelle d'acide lévulinique au monde à Caserta (Italie) avec une capacité de production de 2.000 MT/an (« Products | GFBiochemicals », s.d.).

Le lévulinate de méthyle peut être obtenu à partir de la conversion directe de la biomasse cellulosique en utilisant des catalyseurs acides, que ce soit des acides minéraux (HCl, H₂SO₄, etc.) ou encore des acides solides (oxydes de métaux sulfatés, les hétéropolyacides, les résines sulfoniques, les zéolites, etc.) dans les deux cas combinés à des alcools à des températures modérées (453 - 473 K), ratio de cellulose/acide de 4.8 et un temps de réaction entre 2 et 5 h. Le lévulinate de méthyle peut également être produit à partir de l'estérification alcoolique de l'acide lévulinique, la conversion de l'alcool furfurylique et ses esters et l'extraction réactive alcoolique (Zhou *et al.*, 2014b). Les catalyseurs acides minéraux ont été considérés pour leur prix abordable et sa capacité à fournir suffisamment de protons (acides de Brønsted) pour catalyser la réaction. Les routes généralement acceptées pour la conversion directe de la cellulose en levulinales sont présentées dans la Fig. 5 (le mécanisme complet de la conversion de cellulose en levulinales est

montré à la section 2.5 de ce document). La Fig. 5 montre la différence entre les intermédiaires produits dans l'alcool et ceux générés dans l'eau. Par exemple, dans l'eau, il suit une route cellulose – glucose - hidroxymethylfurfural (HMF) et levulinic acid, tandis que dans le méthanol la route est cellulose – methyl glucoside – methoxymethylfurfural (MMF) et lévulinate de méthyle (Ding *et al.*, 2015a).

En ce qui concerne la catalyse homogène (Peng *et al.*, 2012a) ont effectué la synthèse du lévulinate de méthyle à partir de glucose dans le méthanol. Ils ont utilisé l'acide sulfurique comme catalyseur à des concentrations variant entre 0.001 et 0.01 mol/L le tout dans un volume de 50 mL de méthanol. La concentration de glucose utilisée dans ces travaux était de l'ordre de 0.3 à 1.2 mol/L. La température a été variée entre 160 °C et 200 °C sous une agitation de 500 rpm. Le rendement maximal du lévulinate de méthyle a été de 50 % pour des concentrations en acide sulfurique variant entre 0.005 et 0.01 mol/L et en utilisant de concentrations de l'ordre de 0.3 mol/L de glucose.

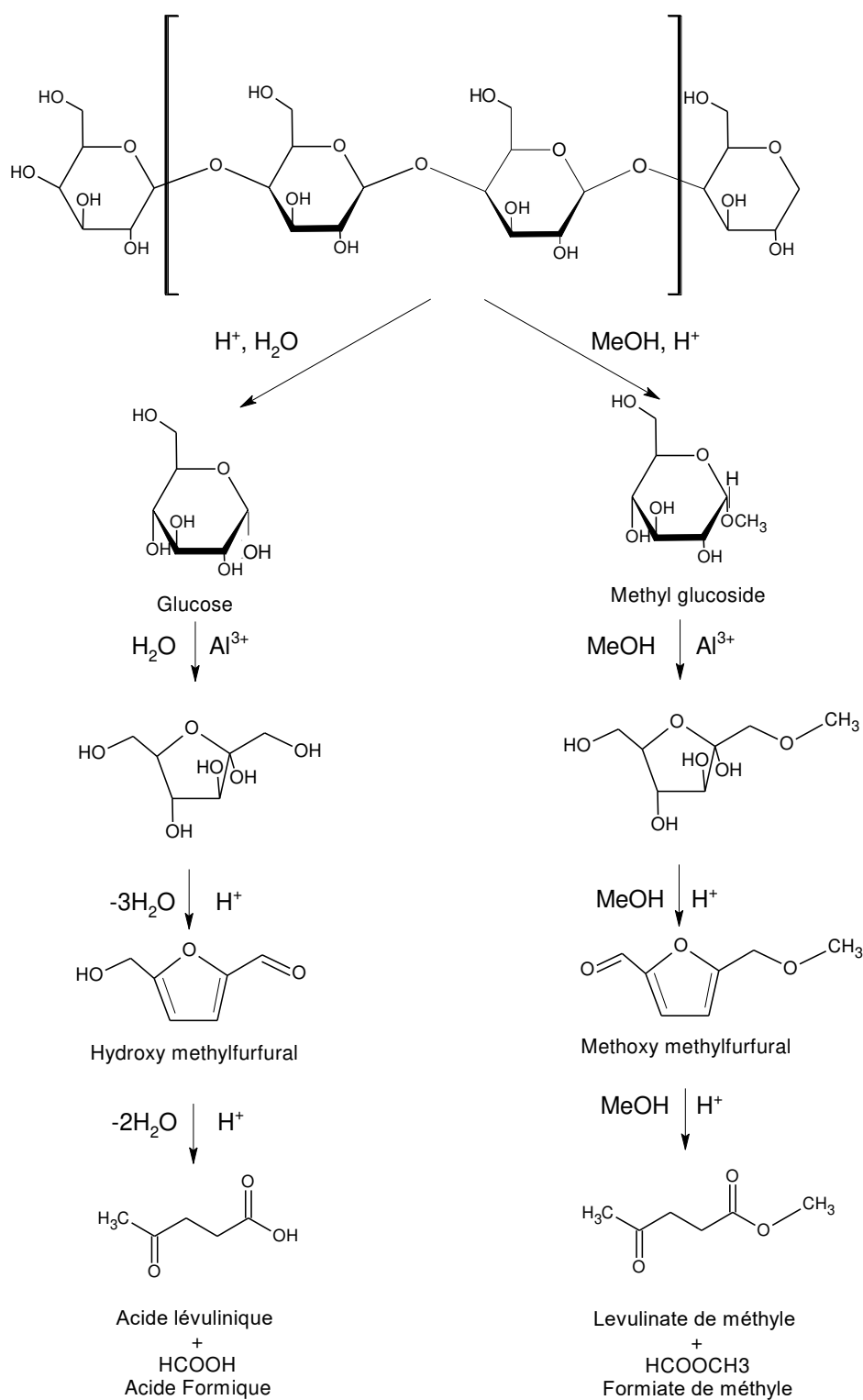


Fig. 5. Conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle dans l'alcool et en acide lévulinique dans l'eau catalysée par l'acide sulfurique (Ding et al., 2015a).

(Wu *et al.*, 2012a) ont obtenu un rendement de lévulinate de méthyle de l'ordre de 55 % en utilisant 20 g/l de la cellulose avec un ratio cellulose/acide sulfurique variant entre 7 et 20 le tout dans 10 mL de méthanol, à une température de 190 °C pendant 5h.

(Li *et al.*, 2013a) ont réalisé la synthèse du lévulinate de méthyle en employant de la cellulose microcristalline (taille des particules de 100 µm), du méthanol et de l'acide sulfurique (à faible concentration ≤ 0.01 mol/L) à différentes températures (180-200 °C). Le rendement le plus élevé de lévulinate de méthyle s'est avéré ici être de 50 % sous une température de 210 °C, en employant une concentration originale de cellulose de 20 g/L, d'acide sulfurique à 0.01 mol/L sous une agitation à 400 rpm.

Parmi les catalyseurs acides hétérogènes disponibles dans le commerce, il est possible de considérer pour la réaction de déshydratation du glucose, les résines échangeuses d'ions, les zéolites, les oxydes métalliques sulfatés, les oxydes métalliques et les sels de métaux inorganiques. L'utilisation à long terme des résines échangeuses d'ions se voit toutefois limitée par leur faible stabilité thermique.

(Tominaga *et al.*, 2011a) ont rapporté l'utilisation d'un système catalytique pour la synthèse du lévulinate de méthyle à partir de la cellulose microcristalline, combinant un acide de Lewis et un acide de Brønsted dans le méthanol. La combinaison la plus efficace pour ces essais s'est avérée être le trifluorométhanesulfonate d'indium (III) combiné avec l'acide 2-naphtalènesulfonique ($\text{In}(\text{OTf})_3$ -2-NSA), pour lesquels les rendements de lévulinate de méthyle ont atteint 75 %. Ce taux suppose la grande activité des acides sulfoniques pour l'hydrolyse de la cellulose en sucres tandis que le $\text{In}(\text{OTf})_3$ semble catalyser la formation du lévulinate de méthyle.

(Peng, Lin, Li, *et al.*, 2011a) ont étudié la conversion des sucres à 6 carbones en lévulinate de méthyle dans le méthanol en utilisant le SO_4/TiO_2 comme catalyseur. Dans ce cas les essais ont impliqué 2.5 g de carbohydate, 50 mL de méthanol et 1.25 g de catalyseur. La température de la

réaction a été maintenue entre 180-210 °C. Le catalyseur a montré être effectif pour la production du lévulinate de méthyle avec un rendement de 60 %. Toutefois, lorsque les mêmes conditions ont été appliquées sur la cellulose, de plus faibles rendements ont été observés (10 %).

(Zhou *et al.*, 2014b) ont utilisé le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) pour la conversion de différents glucides (fructose, glucose, mannose, sucrose, cellobiose, amidon, et cellulose) en lévulinate de méthyle dans le méthanol. Le catalyseur ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) possède un certain potentiel pour cette réaction, car il offre des sites acides de type «Brønsted» et de «Lewis» à la fois. L'acide de Lewis accélère l'isomérisation du glucose en fructose et l'acide de Brønsted améliore la réaction du fructose en LM. Le rendement en lévulinate de méthyle en utilisant une concentration d'alpha-cellulose de 22 g/L et 0.1 g de catalyseur a été de 44 % à 180 °C pour 300 min d'opération. Par contre, le rendement en lévulinate de méthyle en utilisant le glucose a été de 64 % en raison de la haute capacité des cations métalliques à catalyser l'isomérisation du glucose en fructose facilitant par la suite sa déshydratation.

Le mécanisme global de la réaction de conversion du glucose en lévulinate de méthyle proposé par Zhou *et al.* est sur la Fig. 6. Tout d'abord, le glucose a été isomérisé en fructose catalysé par les sites acides de Lewis (Al^{3+}). Ensuite, le fructose a été déshydraté à HMF catalysé par les protons générés par hydrolyse / méthanolyse de Al^{3+} . Enfin, le HMF a été converti en MLE en présence de protons et le méthanol (Zhou *et al.*, 2014a).

Dans ce travail, la production de lévulinate sera évaluée à partir de différentes biomasses et deux types de catalyseurs. L'acide sulfurique et le sulfate d'aluminium seront testés en raison de leur faible coût et efficacité. La température, la quantité de biomasse, le temps de réaction et la concentration de catalyseurs seront des facteurs clés pour l'optimisation de la production des lévulinate. La pression n'a pas été tenu en compte en raison de sa variation au cours de la réaction.

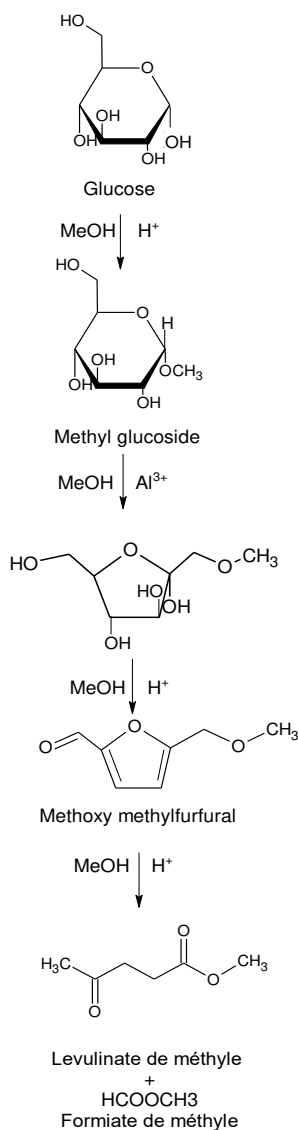


Fig. 6. Conversion du glucose en lévulinate de méthyle dans l'alcool catalysée par le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (Zhou et al., 2014a).

2.4.2 Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone

La deuxième étape envisagée pour la production de biobutanol selon l'approche proposée dans le cadre de ce projet implique une décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone. Ce dernier, peut être produit à partir du méthyle formate, de l'éthylène et du monoxyde de carbone, en présence d'un catalyseur de rhodium avec un iodure ionique comme promoteur

(Mathe' *et al.*, 1991). Le 2-butanone est généralement utilisé comme solvant pour les synthèses organiques. En effet, celui-ci peut être converti par l'oxydation de Baeyer-Villiger en acétate d'éthyle ou encore peut être réduit en éthanol (Emmons et Lucas, 1955).

Dans le cadre de ce projet, l'approche de décarboxylation envisagée a impliqué une pyrolyse catalytique en raison que ce type d'approche est actuellement utilisé avec succès dans le domaine de la décarboxylation des huiles végétales en diesel vert (comme le fait par exemple la compagnie Forge Hydrocarbons). La décarboxylation du lévulinate de méthyle pour en faire du butanone pourrait être l'une des étapes clés pour la conversion thermochimique des sucres à six carbones dérivés de la biomasse vers des carburants.

La décarboxylation des molécules organiques implique l'élimination d'un groupement acide carboxylique de sa structure chimique et son remplacement par un atome d'hydrogène. En ce qui concerne la catalyse homogène et hétérogène, un bon exemple d'application de ces catalyseurs est lié à la décarboxylation des acides gras et de leurs esters en hydrocarbures, car ce type de réaction est à l'étude depuis maintenant plus de 80 ans. En effet dès 1936, Bertram SH (Bertram, 1936) a publié des résultats de la décarboxylation de l'acide stéarique en utilisant l'heptadécane et un catalyseur de sélénium homogène. Plus tard, en 1979, Foglia, T et Barr, P (Foglia et Barr, 1976) ont utilisé des complexes homogènes de palladium et de rhodium pour la conversion des acides gras en alcènes. L'étude de la littérature démontre toutefois qu'avant le 21^e siècle, la décarboxylation catalytique hétérogène des aliments était à peine étudiée (à l'exception de la pyrolyse).

Pour ce type de réaction, la littérature mentionne que la phase active peut être composée de métaux (le Pt, le Pd, le Fe et le Ni), d'oxydes métalliques (le MoO₂, le CuO) ou encore de sulfures métalliques (le MoS₂, le Ni₃S₂). Les oxydes métalliques (le Al₂O₃, le SiO₂, le MgO, le BaO, le TiO₂, le ZrO₂, le K₂O, le Na₂O, CeO₂) peuvent être utilisés comme promoteurs. Les supports employés sont généralement des oxydes de métaux de transition (le Al₂O₃, le SiO₂, le ZrO₂, le MgO, les zéolites et le charbon activé). Ultimement, la littérature semble indiquer que les meilleurs métaux

utilisés pour la décarboxylation sont le Ru, le Pd et le Pt à la fois pour les conversions et sélectivités qu'ils entraînent.

(Maier *et al.*, 1982) ont montré que palladium catalyse la décarboxylation plus efficacement que le nickel. Les acides aliphatiques tels que l'acide heptanoïque et l'acide octanoïque ont été décarboxylés en présence de Pd/SiO₂ et H₂ à 330 °C. Les rendements de l'hexane et de l'heptane ont été de 98 % pds et 97 % pds respectivement. L'interprétation spéculative du mécanisme de réaction de la décarboxylation des acides carboxyliques en utilisant du palladium comme catalyseur est montrée sur la Fig. 7. Le mécanisme montre que l' α , β -adsorption est l'étape clé au cours de la réaction. Le catalyseur attaque le groupe carboxyle de la position alpha. Après la perte du CO₂, le groupe R adsorbé à la surface du catalyseur réagit avec l'hydrogène, puis la désorption des substrats organiques du site actif du catalyseur se produit.

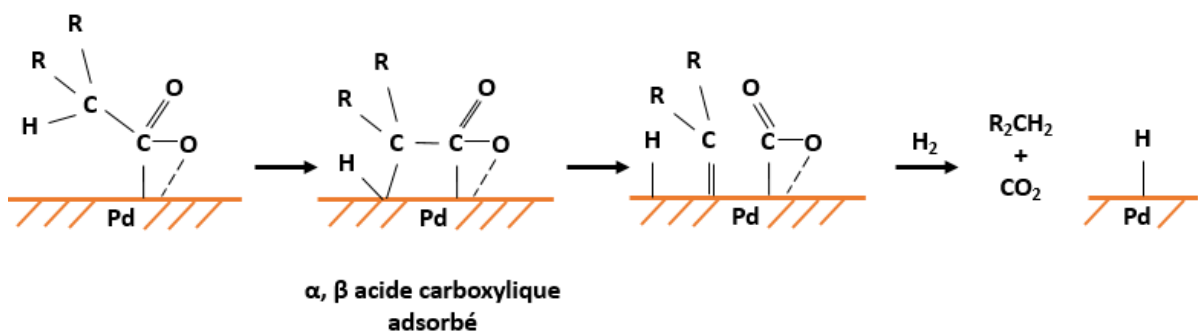


Fig. 7. Interprétation spéculative du mécanisme de réaction de la décarboxylation des acides carboxyliques avec du palladium (Maier *et al.*, 1982).

En ce qui concerne la pyrolyse des acides, la décarboxylation conduite généralement à l'élimination du CO₂ et à la formation d'une cétone. Les cétones sont en général relativement stables au chauffage, et si un groupement fonctionnel acide carboxylique est lié à la même molécule, le processus de décarboxylation a généralement lieu avant la décomposition des cétones. L'acide acétoacétique (acide 3-oxobutanoïque), par exemple, n'est pas très stable et se décompose en CO₂ et en acétone à une température inférieure à 100 °C (Moldoveanu, 2009).

Les acides γ -cétoniques et les acides δ -cétoniques tels que l'acide lévulinique se comportent différemment des acides α et β cétoniques. Les acides de ce type sont stables et les plus simples peuvent être distillés sous vide. Par ailleurs, l'équilibre céto-énolique de ces composés leur permet d'exister (en partie) sous deux formes (Moldoveanu, 2009) (Fig.8). Dans la première étape du mécanisme, les électrons de la double liaison C = C de l'énol sont transférés à un ion hydronium (H_3O^+). Cette addition suit la règle de Markovnikov, ainsi le proton est ajouté à l'atome de carbone avec plus d'atomes d'hydrogène liés, ensuite le carbone transfère des électrons à l'atome d'oxygène du groupement hydroxyle pour produire le groupement carbonyle.

En plus, la forme énol a la capacité de générer des lactones par élimination de l'eau dans les premières étapes de la pyrolyse telle que représentée à la Fig.9. La réaction commence par l'attaque d'un proton sur la cétone de l'acide lévulinique (A) ce qui active le carbone (B). Après, la cyclisation passe par la connexion du carbone activé avec l'atome d'oxygène dans le carboxyle (C), puis un proton est libéré (D), suivi de la formation du pseudo-LA (E). L'intermédiaire, pseudo LA, est activé par un proton et est déshydraté en γ -angelica lactone (F) (Moldoveanu, 2009).

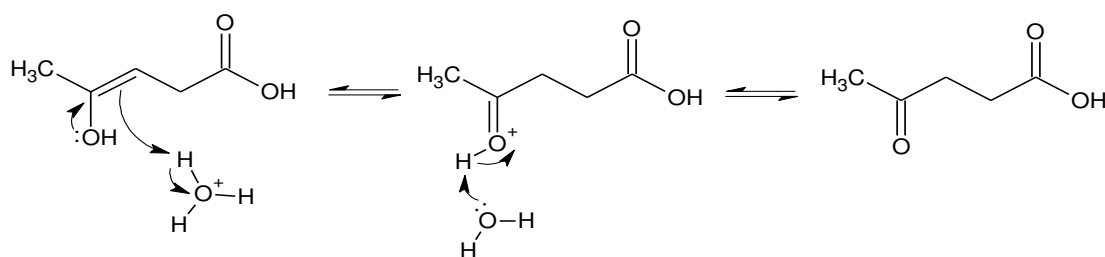


Fig.8. Équilibre céto-énolique de l'acide lévulinique (Moldoveanu, 2009).

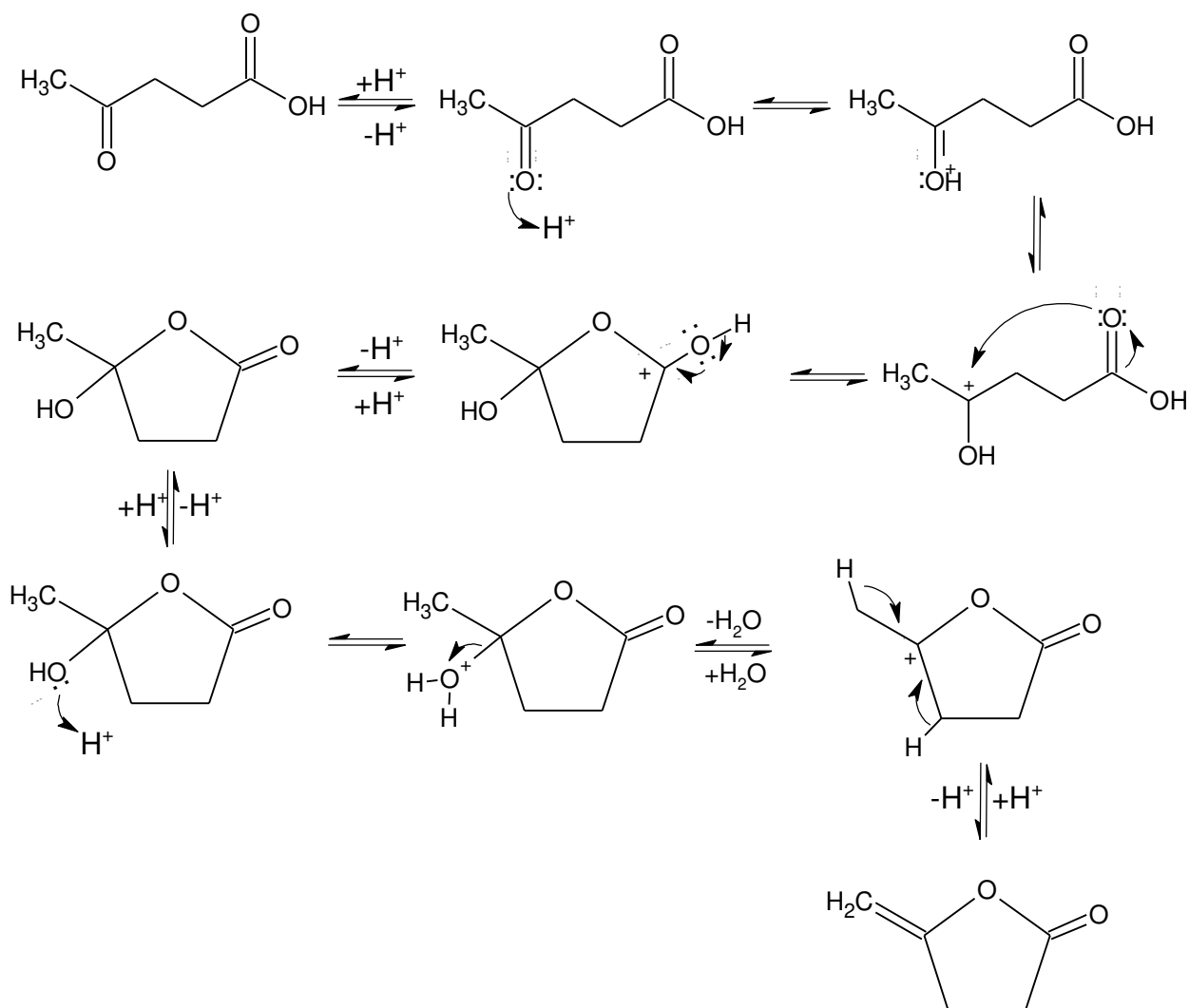


Fig.9. Décomposition de l'acide lévulinique vers l'angélique lactone (Moldoveanu, 2009).

Cependant, selon les résultats préliminaires de la décarboxylation pyrolytique des lévulinates, il est possible de décarboxyler les acides γ -cétoniques en cétones, mais à ce jour le mécanisme de réaction exact reste inconnu. Donc, cette étape représente un défi, car il est nécessaire de comprendre l'intervalle optimum de production du 2-butanone dans lequel la quantité de produits secondaires est minimale pour procéder à l'optimisation de sa production.

2.4.3 Hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol

L'hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol est une technologie qui a attiré l'attention ces dernières années. Le transfert d'hydrogène aux cétones avec des catalyseurs moléculaires est maintenant considéré comme l'un des outils les plus puissants, pratiques et polyvalents pour accéder aux alcools lors de synthèse organique en raison de leur simplicité opérationnelle et de leur grande sélectivité (Ikariya et Blacker, 2007).

Les catalyseurs moléculaires bifonctionnels à base de complexes de ruthénium, de palladium, de rhodium et d'iridium sont utilisés pour l'hydrogénation de cétones. Le mécanisme de transfert direct de l'hydrogène se produit via un complexe dans lequel le donneur et l'accepteur sont liés au métal, tandis que le substrat est activé en vue de faire l'attaque nucléophile de l'hydrure et finalement le métal agit comme un guide, fournissant aux réactifs l'orientation correcte afin que le changement de l'hydrure soit réalisable (Gladiali et Alberico, 2006).

- Catalyseurs métalliques supportés sur carbone

Depuis longtemps, les matériaux à base de carbone ont été utilisés comme catalyseurs ou comme supports catalytiques. Parmi les avantages de ces matériaux à base de carbone pour les applications catalytiques sont i) la stabilité chimique élevée en milieu acide ou basique, ii) la faible capacité de corrosion, iii) la haute stabilité thermique, iv) le caractère hydrophobe, v) la facile séparation et récupération du mélange réactionnel et, vi) du point de vue économique, leur faible prix (Pérez-Mayoral *et al.*, 2016; Serp et Figueiredo, 2009).

Généralement, les matériaux à base de carbone avec des applications catalytiques ont une structure graphitique, où les liaisons π (liaisons chimiques covalentes) sont responsables de leur basicité (Boehm, 1994). En plus, la concentration et la nature des groupes fonctionnels, portant différents hétéroatomes (principalement O, N, H, Cl, S), sur la surface du carbone, contribuent

aux changements dans leur caractère acide-base et leur propriétés redox, jouant un rôle positif dans l'activité catalytique (Fig. 10).

Les groupes oxygénés sont les fonctionnalités les plus étudiées en raison du fait que l'oxygène combiné avec les atomes de carbone forme une grande variété de fonctionnalités (acides ou bases). Il est bien connu que ces fonctionnalités se forment facilement lors de la synthèse ou par post-traitement oxydant du matériau carboné correspondant et par exposition du matériau à l'atmosphère (Pérez-Mayoral *et al.*, 2016). Les acides carboxyliques, les lactones et les phénols présentent un caractère acide, les groupes carbonyle et éther sont considérés comme des fonctionnalités neutres. D'autres fonctionnalités organiques oxygénées, telles que la quinone, le chromène et le pyrone sont fonctionnalités basiques contenant de l'oxygène qui pourraient être impliquées dans les processus redox sur la surface.

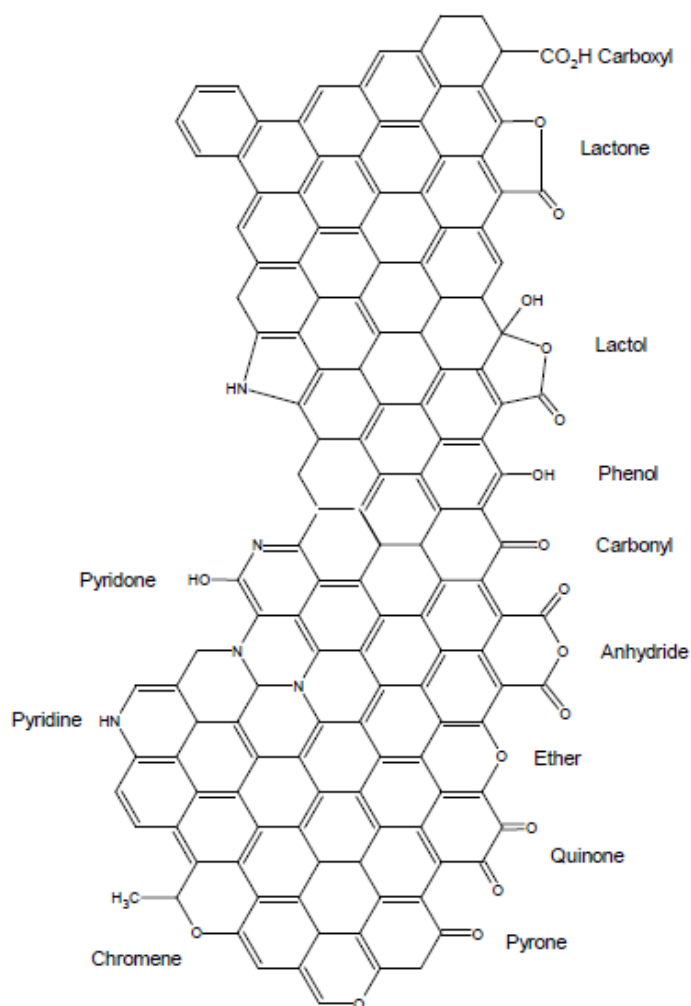


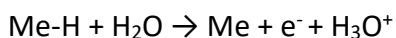
Fig. 10. Groupes fonctionnels organiques des matériaux à base de carbone (Pérez-Mayoral et al., 2016).

Les carbones activés sont les matériaux à base de carbone les plus étudiés comme support pour les métaux nobles. La forte dispersion et la stabilité des phases métalliques sur les carbones activés sont principalement dues à leurs grandes surfaces (Figueiredo, 2013).

Les carbones activés sont utilisés dans le commerce dans de nombreuses formulations catalytiques, en particulier pour les réactions d'hydrogénation, pour leurs excellentes propriétés de dispersion des particules métalliques (en particulier à base de métaux nobles) et l'absence ou la présence de sites actifs. De plus, ils sont moins chers que les supports d'alumine et de silice et

la phase active peut être récupérée en éliminant le support à haute température (Pérez-Mayoral *et al.*, 2016).

Les réactions d'hydrogénation se produisent par une synergie entre les sites acides de Brønsted ou de Lewis et les sites métalliques (Mironenko *et al.*, 2019). À la surface des catalyseurs métalliques supportés sur carbone, les fonctionnalités oxygène des supports et des agrégats métalliques déficients en électrons agissent respectivement comme sites acides de Brønsted et de Lewis. La carence en électrons des nanoparticules du métal (Me) produit leur interaction avec les sites acides du support. De plus, à la suite de cette interaction il y a une formation des sites doubles (sites actifs bifonctionnels) qui catalyse les étapes du procédé sans desorption des intermédiaires (Stakheev et Kustov, 1999). En addition, pendant le processus catalytique en phase aqueuse, la génération des sites acides supplémentaires peut se produire à la surface du catalyseur. Ainsi, l'interaction des molécules d'eau avec l'hydrogène adsorbé sur la surface du métal donne des ions hydroniums qui migrent ensuite vers la solution (Équation 1) (Santen et Neurock, 2009).



Équation 1

Pour réaliser l'hydrogénation du 2-butanone des facteurs tels que la température, le type de solvant, le temps de réaction, la pression initiale d'hydrogène et le type de catalyseur doivent être pris en considération. La revue de la littérature montre que la sélection du solvant est très importante pour la réaction d'hydrogénation à basse température (< 100 °C). Par exemple, (Ning *et al.*, 2007) ont étudié l'hydrogénation sélective du p-cloronitrobenzène en p-chloroaniline avec de l'éthanol (EtOH) et un mélange H₂O/EtOH comme solvant. Dans les deux cas ils ont utilisé le catalyseur Ru/SiO₂ à 100 °C et ont rapporté une sélectivité remarquablement plus élevée quand de l'eau était ajoutée à l'éthanol. Le pourcentage en volume optimisé d'eau dans l'éthanol était de 30 % et la sélectivité obtenue est entre 80 % et 99 %. L'effet de l'eau a également été observé sur divers autres catalyseurs supportés sur SiO₂, tels que Fe, Co, Ni, Cu et Ag.

(Bertero *et al.*, 2011) ont étudié l'hydrogénation en phase liquide de l'acétophenone en 1-phenyléthanol sur un catalyseur de Ni/SiO₂ à 120 °C dans différents solvants tels que les alcools de 1 carbone à 3 carbones, mais également, l'γ-butyrolactone, l'acétonitrile, le tétrahydrofuranne, le benzène, le toluène et le cyclohexane. Les résultats démontrent que le solvant a eu une forte influence sur le taux d'hydrogénation, mais n'a pas modifié de manière significative la sélectivité du 1-phényléthanol qui était toujours supérieur à 92 %. Il a été constaté que le catalyseur Ni/SiO₂ présente une activité d'hydrogénation suivant l'ordre suivant: les alcools C2 et C3 > le cyclohexane > le toluène > le tetrahydrofuran > l'γ-butyrolactone > le méthanol > le benzène ≅ l'acétonitrile.

(Watanabe *et al.*, 1982) ont travaillé sur l'hydrogénation de cétones (2-propanone, 3-pentanone, cyclohexanone, acetophenone et propiophenone) pour la production d'alcools. Dans ce cas, la réaction a été effectuée avec une mixture équimolaire de cétone et d'acide formique et en plus d'un complexe de ruthénium (0.10 mmol RuCl₂ (PPh₃)₃), sans solvant à une température de 125 °C pendant 3 h. Les rendements obtenus de 2-propanol, 2-butanol, 3-pentanol ont été de 94, 85 et 86 % respectivement.

(Akpa *et al.*, 2012) ont quant à eux étudié les effets du solvant pour l'hydrogénation du 2-butanone en utilisant 240 mL de solvant (l'eau, l'alcool isopropylique, le méthanol et l'heptane), 0.1 g de catalyseur (Ru/SiO₂) et 7.5 mL de butanone. Le réacteur a été pressurisé avec l'hydrogène (1 bar) et la température de réaction a été menée de 30 °C. Des taux d'hydrogénation significativement plus élevés ont été rapportés dans l'eau par rapport à d'autres solvants tels que le 2-propanol, le n-heptane et le méthanol.

(Wan *et al.*, 2014) ont également étudié l'effet du solvant pour l'hydrogénation à basse température (< 100 °C) du 2-butanone, du 2-pentanone et du phénol avec un catalyseur Ru/C. Ces derniers ont employé l'eau, les alcools primaires C1-C4, les solvants polaires (la γ-butyrolactone, l'acétonitrile et le tétrahydrofurane) et les solvants apolaires (cyclohexane et n-heptane) pour leurs essais. Ils ont également constaté que pour l'hydrogénation du 2-butanone,

le catalyseur Ru/C dans l'eau a présenté des niveaux de conversion de l'ordre des 70 %. Le mécanisme complet est montré à la section 2.5.7.

Selon la littérature, jusqu'à 75 % des réactions d'hydrogénation sont réalisées en présence de catalyseurs de Pd/C (Oosthuizen et Nyamori, 2011). Les raisons de l'utilisation de ces catalyseurs sont la disponibilité et la variété des matériaux de carbone poreux, ainsi que les propriétés particulières du palladium supporté. En particulier, l'activité des catalyseurs au palladium dans les réactions d'hydrogénation est fournie par une diminution significative de l'énergie d'activation (plus de molécules réactives entrent en collision avec suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière énergétique) de la rupture de la liaison H-H sur la surface du palladium et la mobilité de l'hydrogène chimisorbé.

Les catalyseurs de ruthénium supportés sur carbone sont également d'excellents catalyseurs d'hydrogénation dans l'industrie chimique et pétrolière. À partir d'une étude cinétique très détaillée des effets des solvants dans l'hydrogénation à basse température (< 100 °C) de divers composés sur un catalyseur Ru/C, Wan et al. ont montré une augmentation du rendement des produits (> 60 %) avec des solvants protiques (solvant polaire possédant au moins un hydrogène susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogène), augmentant la vitesse maximale (Wan et al., 2014). Une corrélation entre le taux d'hydrogénation initial du 2-butanone et la capacité de donner des liaisons hydrogène des solvants a été observée, ce qui a montré qu'une forte interaction entre l'eau et le 2-butanone par des liaisons d'hydrogène réduit la barrière d'énergie d'activation et conduit à des taux d'hydrogénation élevés.

- Sources alternative d'hydrogène

Par ailleurs, le 2-propanol et l'acide formique peuvent être utilisés comme source alternative d'hydrogène. Des résultats satisfaisants en matière de réactivité et de sélectivité avec l'utilisation de 2-propanol et des catalyseurs de ruthénium ont été obtenus, mais il y a un inconvénient inhérent à la réaction, sa réversibilité, qui entraîne une conversion limitée elle-même déterminée

par les facteurs thermodynamiques du système. Par conséquent, l'efficacité globale de la réaction dépend des structures des substrats et des propriétés redox des alcools produits. L'utilisation de l'acide formique pourrait toutefois permettre de surmonter ces inconvénients, entraînant une conversion de 100 % des cétones (Ikariya et Blacker, 2007). Pour cette raison et pour minimiser les coûts de production du 2-butanol, dans le cadre de ce projet, l'acide formique précédemment obtenu lors de la production des lévulines sera utilisé pour l'hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol.

L'acide formique est l'acide carboxylique le plus simple, pouvant être obtenu en tant que sous-produit industriel, par réduction catalytique photoélectrique du CO_2 et par décomposition de la biomasse. Il s'agit d'un liquide incolore et très corrosif ($\text{pK}_a=3.739$) à la température ambiante (point de fusion= 8.3°C) avec un point d'ébullition de 100°C à pression atmosphérique. Outre le fait qu'il soit corrosif, il possède dans l'ensemble une faible toxicité, il est facile à transporter et à stocker à la température ambiante. À ce jour, le volume de production de l'acide formique est passé à plus de 600k tonnes/année (Klankermayer *et al.*, 2016).

L'acide formique suscite actuellement un intérêt accru en raison de son potentiel pour le stockage de l'hydrogène. Comparée à d'autres petites molécules organiques, la température de décomposition de l'acide formique pour produire de l'hydrogène est plus basse, entraînant la formation de moins d'espèces toxiques comme le CO. De nombreux catalyseurs, à la fois homogènes et hétérogènes ont été signalés pour la décomposition de l'acide formique en l'hydrogène et dioxyde de carbone dans des conditions douces ($130^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$, 5 min – 100 min) (Nelson et Engelder, 1926).

Selon le type de catalyseur utilisé et les conditions de réaction, telles que la concentration en réactif et la température de réaction, la décomposition de l'acide formique peut se produire de deux façons (Fig.11).

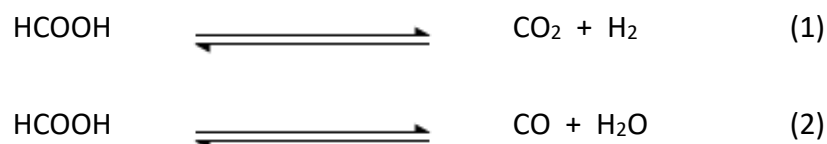


Fig.11. Représentation des deux mécanismes les plus communs de décomposition de l'acide formique

En ce qui concerne la catalyse homogène, des catalyseurs complexes à base de métaux nobles tels que le ruthénium et l'iridium se sont montrés efficaces pour la décomposition de l'acide formique. Des catalyseurs à base de métaux non précieux tels que le fer et le cuivre ont également été rapportés (Boddien, Gärtner, *et al.*, 2010; Boddien, Loges, *et al.*, 2010; Scotti *et al.*, 2014).

En ce qui concerne la catalyse hétérogène, de nombreux systèmes ont été rapportés en phase gazeuse sur des catalyseurs comprenant des métaux, des oxydes métalliques et des métaux supportés sur carbone ou encore sur des oxydes métalliques. Cependant, de telles réactions ont été effectuées à des températures légèrement plus hautes (373 K), dépassant le point d'ébullition de l'acide formique, nécessitant ainsi une réaction en phase gazeuse. Par conséquent, les recherches menées par la suite ont principalement porté sur le développement de catalyseurs hétérogènes efficaces pour catalyser la décomposition de l'acide formique en phase liquide à des températures réduites (Wang *et al.*, 2018).

À la fin des années 1970, Williams et ses collaborateurs ont utilisé avec succès le Pd/C en tant que catalyseurs hétérogènes pour la décomposition de l'acide formique à température ambiante (Williams *et al.*, 1978). Selon (Wiener *et al.*, 1988) en utilisant un sel métallique tel que le potassium formiate, le seul sous-produit en résultant est le bicarbonate de potassium. Par contre, en absence de sels ajoutés, une certaine quantité de formiate sera présente en raison de l'équilibre de dissociation de l'acide, qui se lie ensuite au catalyseur pour permettre le début du cycle catalytique. De fortes concentrations de formate sont susceptibles d'activer une plus grande proportion de la quantité totale de métal, alors que certaines espèces peuvent rester en dormance à des concentrations plus faibles.

La décomposition de l'acide formique est faite dans la sphère de coordination du métal. L'acide formique se coordonne au métal pour donner un complexe, qui est probablement en équilibre avec le formiate déprotonné. La migration de l'hydruire mène ultimement à la formation de dihydrogène, complétant le cycle (Thevenon *et al.*, 2014).

Suivant cette revue de l'art antérieur, des réactions préliminaires ont été faites en utilisant des catalyseurs supportés sur carbone à base de ruthénium et palladium avec les paramètres qui semblent les plus sensibles en lien avec la réaction lesquels sont les suivants :

- Les effets du solvant
- Les effets de la température
- La présence de sels
- Le temps de réaction

2.5 Mécanismes de réaction pour la production du 2-butanol

2.5.1 Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose

Les mécanismes par lesquels un acide décompose la cellulose ont été proposés par (Lundgaard *et al.*, s.d.) (voir Fig.12).

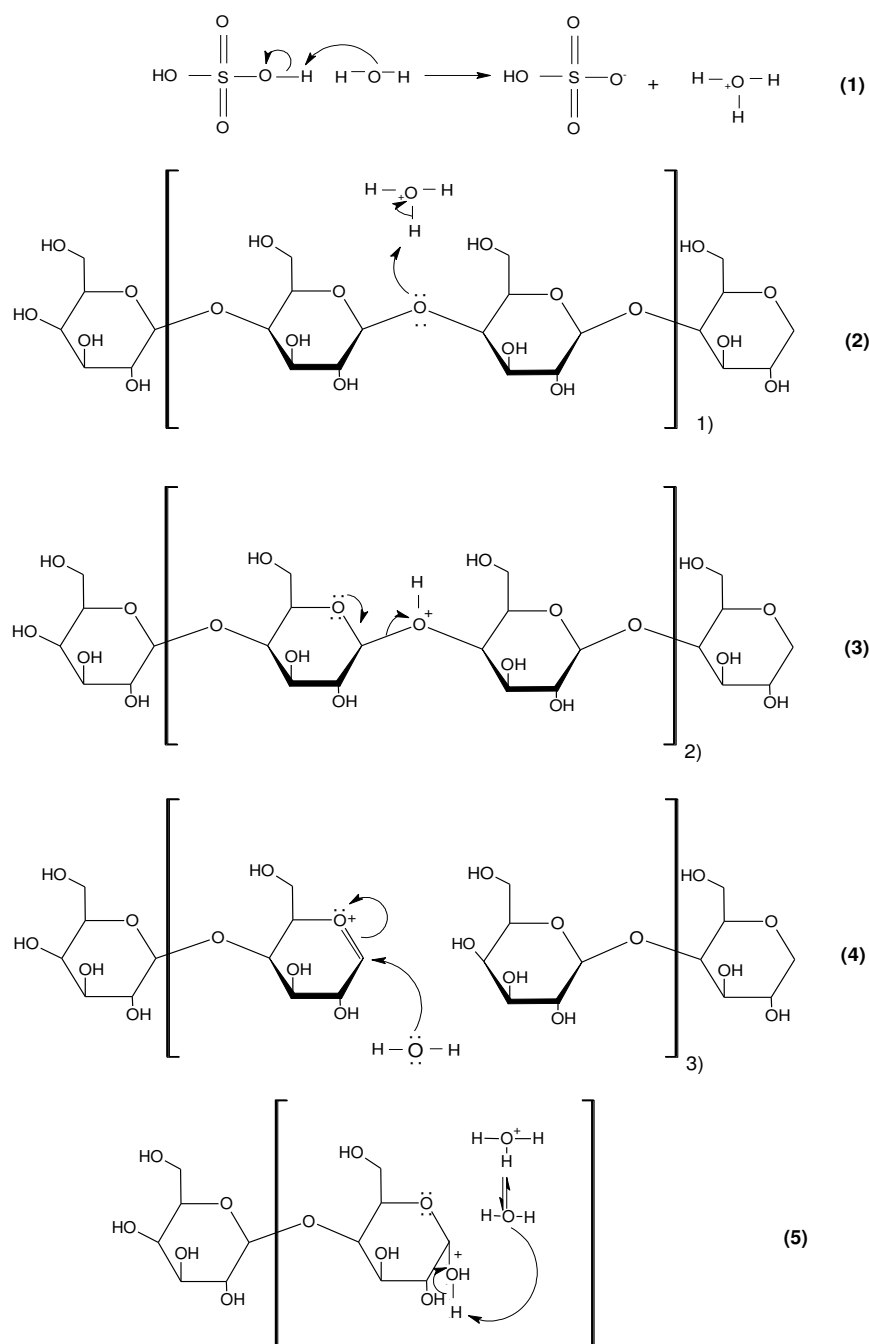


Fig.12. Mécanisme de l'hydrolyse de la cellulose, tel que suggéré par (Lundgaard *et al.*, s.d.).

L'acide commence par transférer un proton à l'eau formant ainsi un ion hydronium (1). Ce dernier transfère par la suite un proton à l'oxygène glycosidique de la cellulose, créant un intermédiaire ayant une charge positive sur l'oxygène (2). Cela permet ainsi aux électrons de se déplacer vers la charge positive en créant une double liaison et en brisant la liaison glycosidique

(3). La paire d'électrons solitaires localisée sur l'oxygène d'une molécule d'eau attaque le carbone anomérique en déplaçant les électrons de la double liaison vers l'oxygène chargé positivement
 (4). Une fois que la molécule d'eau est ajoutée au carbone anomère, une autre molécule d'eau va déprotoner la charge d'oxygène positive, obtenant le groupe hydroxyle et régénérant ainsi l'ion hydronium (5) (Assary *et al.*, 2011).

2.5.2 Mécanisme de réaction de la conversion du glucose en méthyl glucopyranose

À la Fig.13 est présenté le mécanisme de réaction de la conversion du glucose en méthyl glucopyranose. La protonation du groupe hydroxyle du premier carbone du glucose permet aux électrons de se déplacer vers la charge positive créant ainsi une double liaison permettant au méthanol d'attaquer le carbone anomérique du glucose (6). Puis, une molécule d'eau déprotonne la charge positive positionné sur l'oxygène du groupement methoxy libérant ainsi cette fonction de sa charge dans le glucose (7).

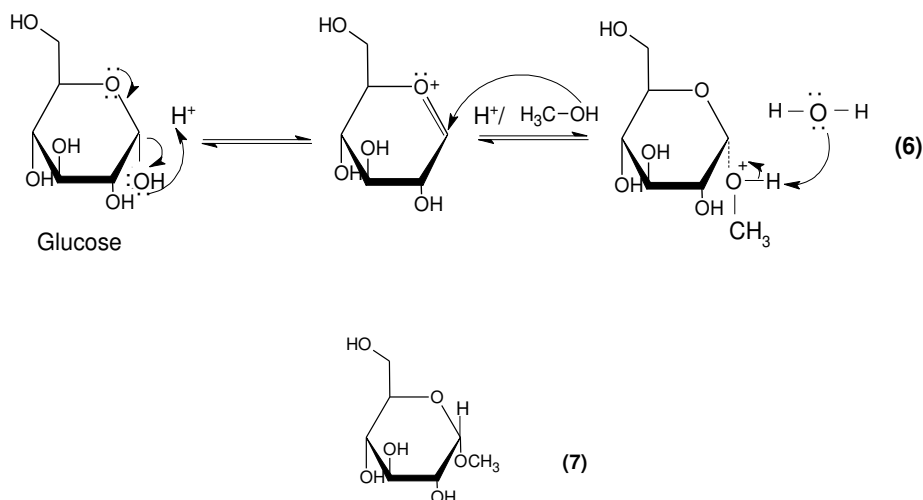


Fig.13. Mécanisme de réaction de la conversion du glucose en méthyl α -D glucopyranose, suggéré par (Lundgaard *et al.*, s.d.).

2.5.3 Mécanisme de réaction de la conversion du méthyl α -D glucopyranose en méthyl α -D glucofuranose

La Fig.14 présente les mécanismes de la réaction menant à la conversion du méthyl α -D glucopyranose en méthyl α -D glucofuranose. D'abord, un transfert de proton se produit du milieu acide vers l'atome d'oxygène du cycle glucosidique (8). Les électrons de l'oxygène du méthyle sont déplacés formant la double liaison entre l'oxygène et le carbone 1 (9), menant ainsi à l'ouverture de l'anneau (10). Un transfert d'électrons d'hydrogène à partir du carbone 2 permet aux paires d'électrons solitaires de l'oxygène d'une molécule d'eau de déprotonner la charge positive du carbone 2 en libérant une molécule d'hydronium (10). Le carbone 1 est protonné générant un carbocation intermédiaire (11). L'oxygène de l'hydroxyl du carbone 2 partage ses électrons pour former une double liaison, laissant l'oxygène chargé positivement (12). Finalement, un transfert d'électrons vers l'oxygène protonné du carbone 2 et la déprotonation de la charge positive d'oxygène permet d'obtenir le méthyl α -D glucofuranose (13).

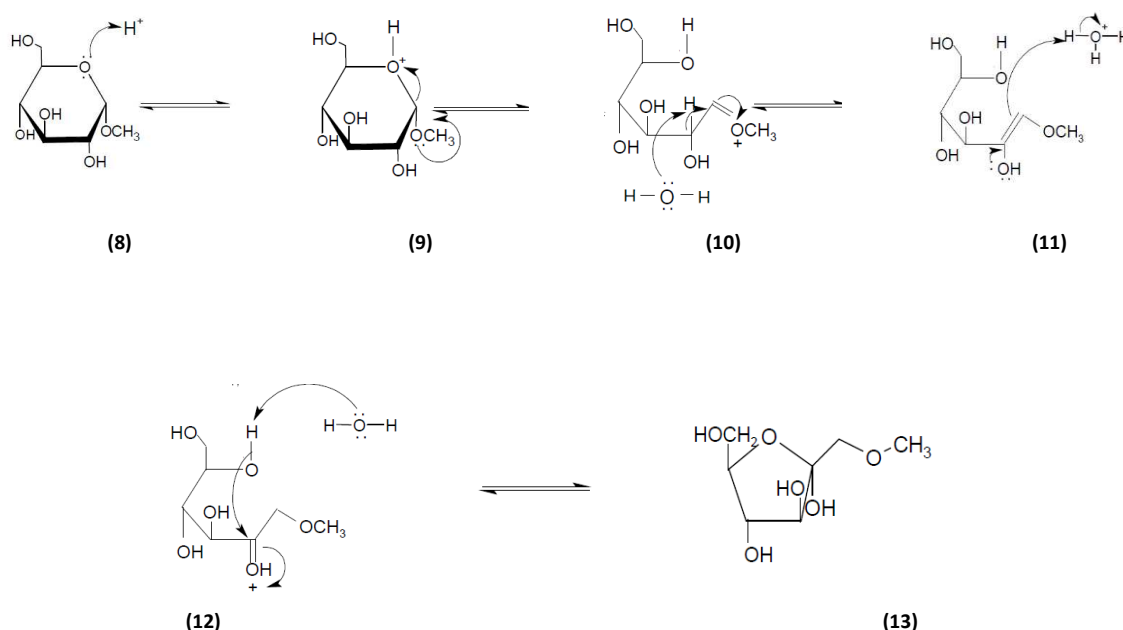


Fig.14. Mécanisme de réaction de la conversion du méthyl α -D glucopyranose en méthyl α -D glucofuranose, suggéré par (Lundgaard et al., s.d.).

2.5.4 Mécanisme de décomposition du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural

Le mécanisme de réaction de la décomposition du fructose en hydroxyméthylfurfural est proposé dans la Fig.15 Initialement, le fructose est protoné dans le groupe hydroxyle du carbone 2 (14). Ensuite, l'oxygène de l'anneau partage sa paire d'électrons (15) libérant une molécule d'eau et formant une double liaison entre l'oxygène et le carbone 2 pour former l'intermédiaire (16) (Assary *et al.*, 2011). L'oxygène d'une molécule d'eau déprotone le carbone 1 en créant une double liaison et en libérant une molécule d'hydronium (16). L'hydronium transfère par la suite un proton à l'hydroxyde du carbone 3 (17).

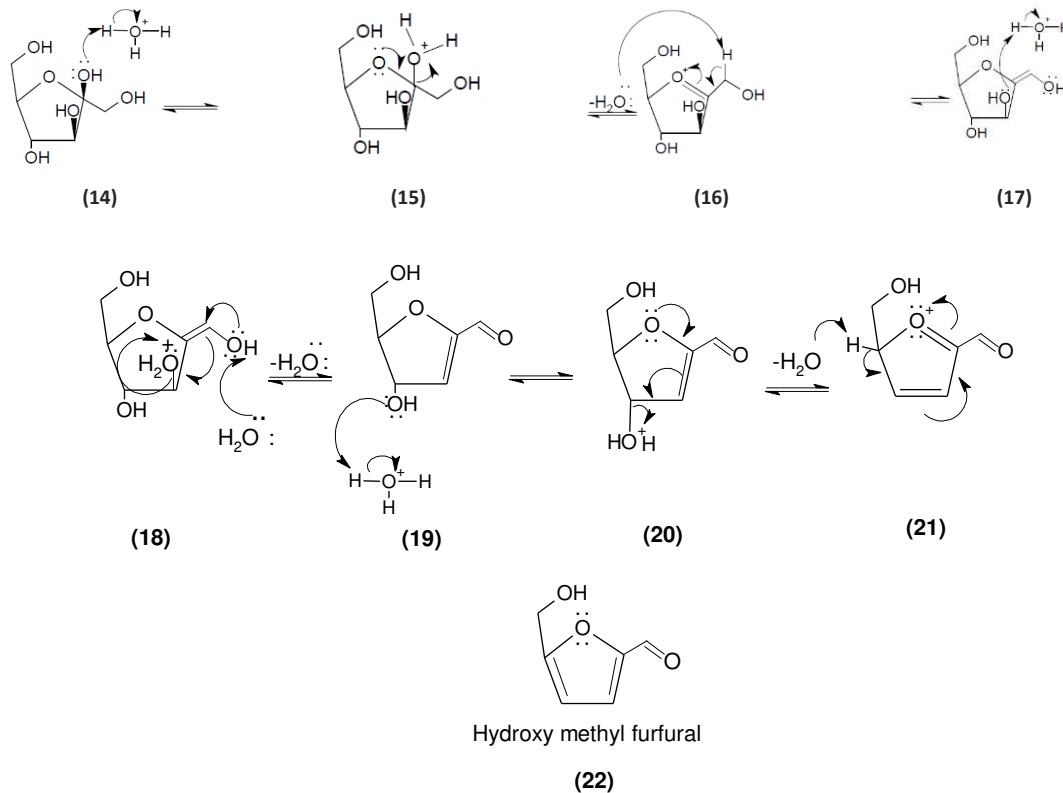


Fig.15. Mécanisme de décomposition du fructose en 5-hydroxyméthylfurfural (tel que suggéré par (Assary *et al.*, 2011)).

L'oxygène de l'hydroxyle du premier carbone déplace les électrons jusqu'à libérer une molécule d'eau du carbone 3 formant une double liaison entre le carbone 2 et le carbone 3 (18). Finalement, l'hydronium transfère un proton à l'hydroxyle du carbone 4 (19) et l'oxygène de l'anneau partage sa paire d'électrons pour libérer une molécule d'eau du carbone 4 (20). La molécule d'eau déprotonne l'intermédiaire (21) et un transfert de protons permet d'obtenir le 5-hydroxyméthylfurfural (22).

2.5.5 Mécanisme de la décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en lévulinate de méthyle

À notre connaissance, la littérature n'offre pas d'informations en ce qui a trait au mécanisme de réaction complet de décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en acide lévulinique. Toutefois, des mécanismes de réaction généraux sur la décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en acide lévulinique ont été présentés par (Horvat *et al.*, 1985); (Timokhin *et al.*, 1999) ainsi que (Pierson *et al.*, 2013). Un mécanisme qui est proposé dans ce travail est présenté dans la Fig.16. D'abord, l'atome d'oxygène du groupe hydroxyle du 5-hydroxyméthylfurfural attaque un proton (24). L'oxygène du cycle partage sa paire d'électrons (25) libérant une molécule d'eau formant une double liaison entre les carbones 5 et 6 (26). Une molécule d'eau attaque par la suite le carbone 4 et l'oxygène de l'anneau récupère les électrons (26). Encore une fois, l'oxygène partage sa paire d'électrons en formant une double liaison entre l'oxygène et le carbone 5 (27).

L'hydrogène de la molécule d'eau du carbone 4 est ajouté aux carbones 5 et 6 en formant l'intermédiaire (27). Une molécule d'eau est ajoutée au carbone 5 (28) puis une autre molécule d'eau élimine l'hydrogène en formant l'intermédiaire (29). L'anneau est ouvert et l'intermédiaire (30) est formé entraînant la libération d'une molécule d'eau à partir du carbone 4 (30). Une molécule d'eau est ensuite liée au carbone 1 (31) le tout suivi par un transfert de protons, formant l'intermédiaire (32) et libérant par le fait même une molécule d'acide formique (33). Le carbonyle est attaqué par l'atome d'oxygène nucléophile de l'alcool (33) permettant d'obtenir le lévulinate de méthyle.

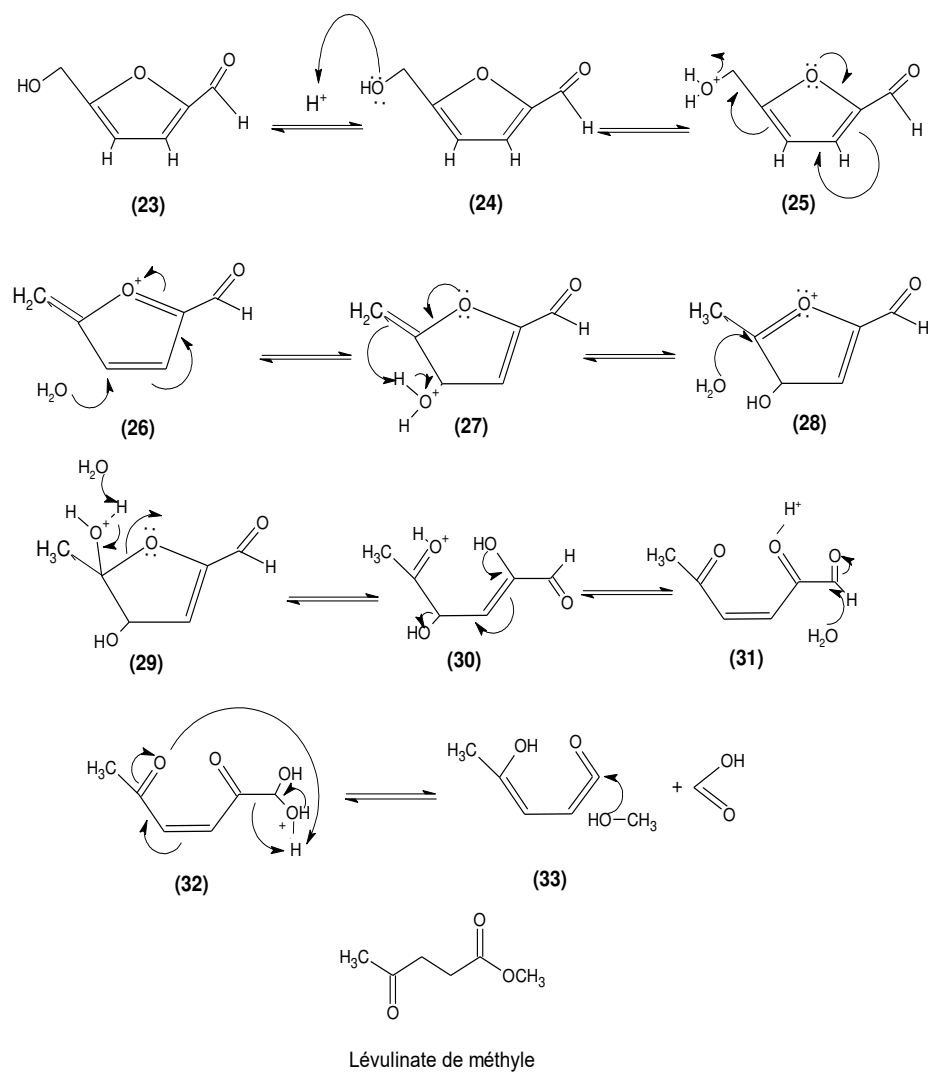


Fig.16. Mécanisme de la décomposition du 5-hydroxyméthylfurfural en lévulinate de méthyle.

2.5.6 Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone

La décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone est présenté sur la Fig.17. La décarboxylation commence par la protonation de l'oxygène du carbonyle de l'ester méthylique, en activant l'ester (41). Une molécule d'eau attaque par la suite le carbonyle (42). Une

déprotonation de l'oxygène est faite provenant de la molécule d'eau pour neutraliser la charge (43). L'oxygène nucléophile du groupe éther est par la suite protoné par un ion hydronium (44). Les électrons de l'oxygène de l'hydroxyle sont déplacés, libérant une molécule de méthanol (45) et par le fait même une molécule d'acide lévulinique (46). Le groupe hydroxyle de l'acide carboxylique acquiert une conformation où le groupe cétone du carbonyle 5 est lié à l'hydrogène (47). Dans cette conformation cyclique, un réarrangement des électrons de liaison se produit, entraînant la dissociation de l'acide carboxylique et la décarboxylation de la molécule produisant une molécule d'énol accompagnée d'une molécule de CO_2 (48). Ensuite, la tautomérisation de l'énol se produit spontanément à partir d'un transfert d'électrons en obtenant comme produit final le 2-butanone (49).

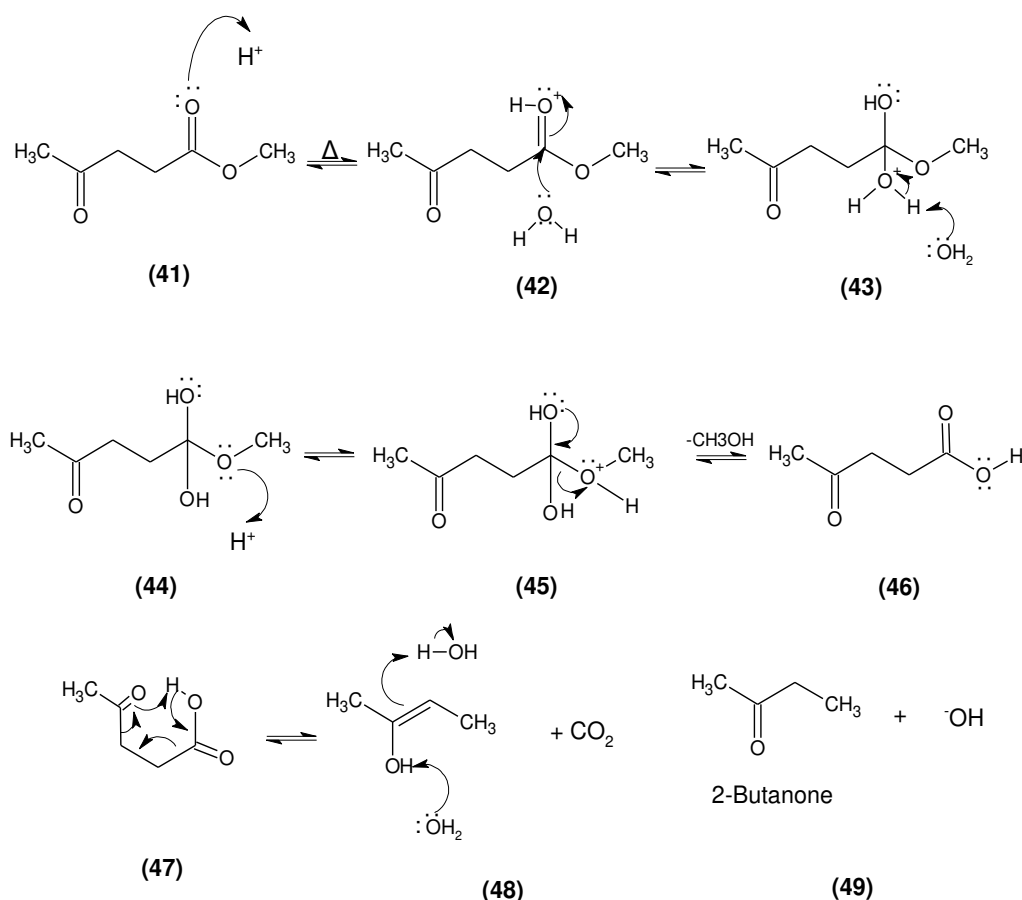


Fig.17. Décarboxylation du lévulinate de méthyle en 2-butanone

2.5.7 Hydrogénation du 2-butanone à 2-butanol

Les catalyseurs traditionnels pour les réactions d'hydrogénation des cétones sont basés sur des métaux précieux. Une étape nécessaire dans le mécanisme de la plupart des catalyseurs d'hydrogénation homogènes de métaux nobles est basée sur une réaction d'insertion. L'insertion d'une cétone dans une liaison métallique produit un complexe d'alcoxyde métallique, où le carré ouvert représente un site de coordination vide dans la réaction du métal. L'hydrogène ou l'acide formique permettent la production de l'alcool et régénère la liaison métallique (Bullock, 2007).

La plupart des publications relatives à l'hydrogénation des cétones se réfèrent à l'utilisation de composés à base de ruthénium. Un mécanisme proposé pour l'hydrogénation du 2-butanone est basé sur le transfert de l'hydrure vers le substrat dans la sphère de coordination primaire ou interne (Fig.18) (Clapham *et al.*, 2004). Les composés de coordination sont des molécules qui ont un centre métallique lié à des ligands (atomes, ions ou molécules qui donnent des électrons au métal).

Le cycle commence par l'addition du substrat (50) à l'espèce hybride Ru (II) insaturée de manière coordonnée (51) menant à la formation du complexe (52) (étape I). L'espèce hydrure (51) est formée à partir d'un précurseur de catalyseur au début de la réaction catalytique. Une migration de l'hydrure (étape II) fournit la nouvelle espèce de ruthénium insaturé (53) à laquelle l'hydrogène ou les espèces dihydrogène produits à partir de l'acide formique sont coordonnés (stade III) (54). L'insertion du substrat (stade I) et la migration d'hydrure (stade II) sont généralement des étapes très rapides et le produit peut ne pas être observé (53). La protonation du réactif soustrait le produit (55) en régénérant le catalyseur (51) (étape IV).

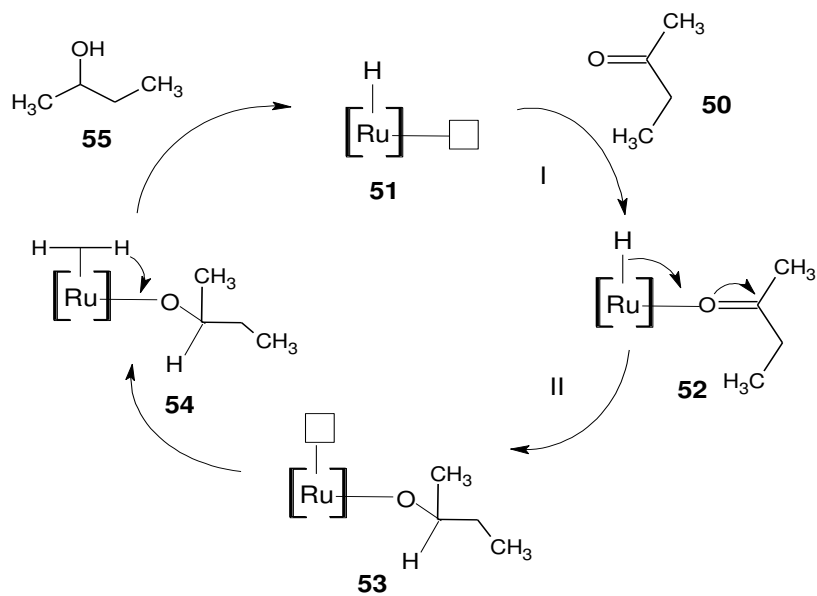


Fig.18. Mécanisme de réaction pour l'hydrogénation du 2-butanone à 2-butanol.

3. Étude cinétique de la production de lévulinate à partir de la cellulose avec un catalyseur homogène.

3.1 Méthodologie

3.1.1 Les matières premières et les réactifs

L'acide sulfurique (H_2SO_4 , 98 % pds) a été acheté chez VWR Scientific Products, USA. Le méthanol Optima (≥ 98 % pds) a été acheté chez Fisher Scientific, USA. Le lévulinate de méthyle (≥ 98 % pds) et l'acide lévulinique (98 % pds) ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich, Allemagne. L'éthanol anhydre a été acheté chez Commercial Alcohols, Canada. Le glucose a été acheté chez Anachemia, Canada. L' α -cellulose C8002 a été achetée chez Sigma, USA.

3.1.2 Production des lévulinate

Dans un premier temps, la conversion de l' α -cellulose en lévulinate de méthyle a été évaluée en utilisant l'acide sulfurique comme catalyseur dans un milieu méthanolique. Toutes les expériences ont été effectuées dans un réacteur pressurisé en acier inoxydable cylindrique (316 L) avec un volume total de 300 mL provenant de PARR Instrument Company, USA (Fig.19). Un sleeve de 200 mL de monel a été introduit à l'intérieur du réacteur pour réduire la corrosion. L' α -cellulose a été mélangée avec du méthanol et de l'acide sulfurique dans le réacteur avec un

volume réactionnel total de 100 mL. Un thermocouple de type G a été utilisé pour contrôler la température du mélange.

Les réactions ont été effectuées dans la plage de température allant de 180 à 200 °C et en utilisant une concentration en acide sulfurique de 0.01 mol / L, une plage de teneur en matière première de 2.5 % à 12 % pds pendant 3 h. Une fois la réaction terminée, le réacteur est retiré du manteau et placé dans un bain d'eau froide pour éteindre la réaction. Le mélange est filtré pour séparer les particules polymériques insolubles et la matière première (cellulose ou biomasse) non convertie (appelée résidus). Ces derniers ont été filtrés sous vide en utilisant un filtre en microfibre de verre de 1.5 µm (VWR International, UK). Les résidus ont été séchés à 105 °C pendant 24 h et pesés. Équation 2 a été utilisé pour calculer la production de résidus à la fin de la réaction.

Production de résidus

$$= \frac{\text{Poids sec du résidu solide (g)}}{\text{Poids sec de la matière première avant la réaction (g)}} \times 100\%$$

Équation 2



Fig.19. Réacteur batch Parr 5500 series utilisé pour la production des lévulines.

3.1.3 Techniques de quantification du lévulinate de méthyle

Les concentrations de lévulinate de méthyle et d'acide lévulinique ont été déterminées à l'aide d'un système HPLC (série Agilent 1100) équipé d'une colonne Rezex™ ROA-Acide organique H+ (8 %) 300 x 7.8 mm (Phenomenex). La température de la colonne a été maintenue avec un four à colonne réglé à 65 °C. La phase mobile était une solution aqueuse d'acide sulfurique à 2.5 mM fonctionnant à un débit de 0.6 mL/min. 10 µL ont été injectés et la détection a été assurée par un détecteur d'indice de réfraction. Une courbe d'étalonnage externe a été réalisée pour chaque composé d'intérêt. Les rendements en lévulinate de méthyle (LM) et en acide lévulinique (AL) et la conversion de glucose ont été calculés (basé sur le poids) en utilisant des équations équivalentes:

$$\text{Rendement de LM} = \frac{\text{grammes de ML produits}}{\text{quantité théorique de ML produite (g)}} * 100\% \quad \text{Équation 3}$$

$$\text{Rendement de AL} = \frac{\text{grammes de AL produits}}{\text{quantité théorique de AL produite (g)}} * 100\% \quad \text{Équation 4}$$

Quantité théorique des lévulines

$$= \frac{\text{grammes de glucose dans la matière première} * \text{masse moléculaire du lévulinate}}{\text{masse moléculaire du glucose}} \quad \text{Équation 5}$$

Conversion de glucose

$$= \frac{\text{grammes de glucose finaux}}{\text{grammes de cellulose initiaux} * 1.1} \quad \text{Équation 6}$$

(facteur de conversion de glucose à partir de cellulose)

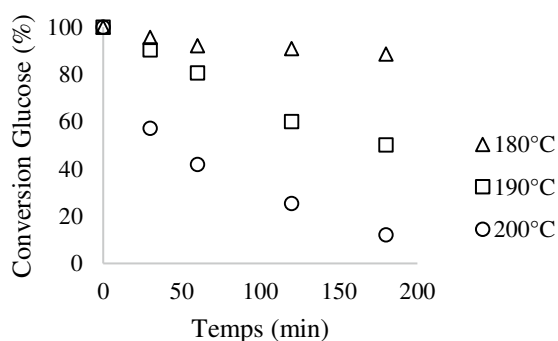
* 100%

3.2 Résultats préliminaires de la production des lévulinates

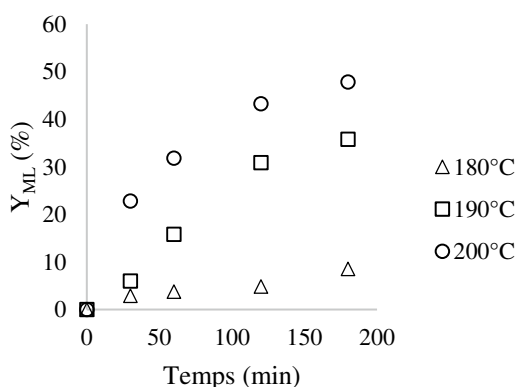
3.2.1 Température de réaction

La dépendance de la température de la réaction d'alcoolyse pour la production de lévulinate de méthyle a été évaluée en utilisant de la cellulose comme substrat, de l'acide sulfurique comme catalyseur et du méthanol. Les résultats de la variation de la température de réaction sont présentés à la Fig.20. Les résultats sont montrés en termes du glucose car la cellulose n'est pas soluble dans l'eau et il peut rendre difficile sa quantification par HPLC. Des tests additionnels ont montrés des conversion de cellulose en glucose supérieures à 98 %.

a)



b)



c)

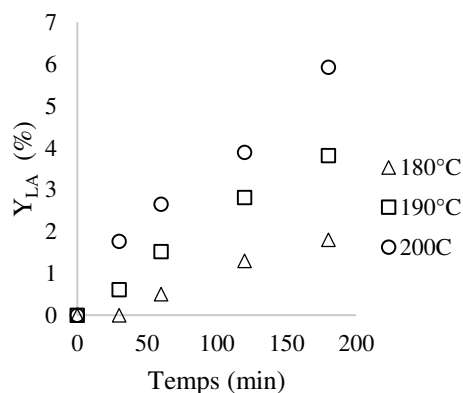


Fig.20. Effets du temps de reaction sur la conversion du glucose (a), le rendement du lévulinate de méthyle (b) et le rendement de l'acide lévulinique (c). Cellulose (20 g/L), H₂SO₄ (0.01 mol/L), 100 mL de méthanol, 180-200 °C, 500 rpm.

Le méthanol est utilisé dans cette réaction en raison de sa constante diélectrique élevée à des températures élevées, ce qui peut permettre la dissolution de macromolécules organiques non polaires telles que la cellulose (Rataboul et Essayem, 2011a).

L'analyse HPLC montre la présence de glucose obtenu pour l'hydrolyse de la cellulose, du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique. De petites quantités de HMF ont été détectées dans toutes les expériences. Cela indique que la conversion du glucose vers les produits intermédiaires se produit plus rapidement. Le rendement en glucose a atteint 89 % à la fin de réaction à 180 °C. En augmentant la température, la quantité de glucose diminue (Fig.20a). La production de lévulinate semble dépendante de la température. Lorsque la température a augmenté de 180 °C à 190 °C, les rendements en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique ont augmenté (Fig.20b-c). Le rendement en acide lévulinique a montré aux trois températures une croissance régulière montrant la nécessité d'augmenter le temps de réaction pour atteindre l'équilibre. Le même comportement a été observé pour le rendement en lévulinate de méthyle à 180 °C. Des résultats supplémentaires ont montré qu'à des températures ($T > 190$ °C) et des temps de réaction plus élevés ($t > 2$ h), le rendement en lévulinate de méthyle a diminué en raison de la dégradation du produit en augmentant la quantité de particules noires indésirables et insolubles dans le solvant.

3.2.2 Variation de la concentration initiale du substrat.

Évaluer la concentration de la cellulose est très important pour une utilisation efficace de la matière première et pour connaître le rendement en lévulinate. La Fig.21 montre la variation de la concentration du substrat et la production de lévulinate avec un rapport cellulose / acide de 4.8 à 200 °C. La température a été choisie selon les résultats obtenus par (Peng *et al.*, 2012a).

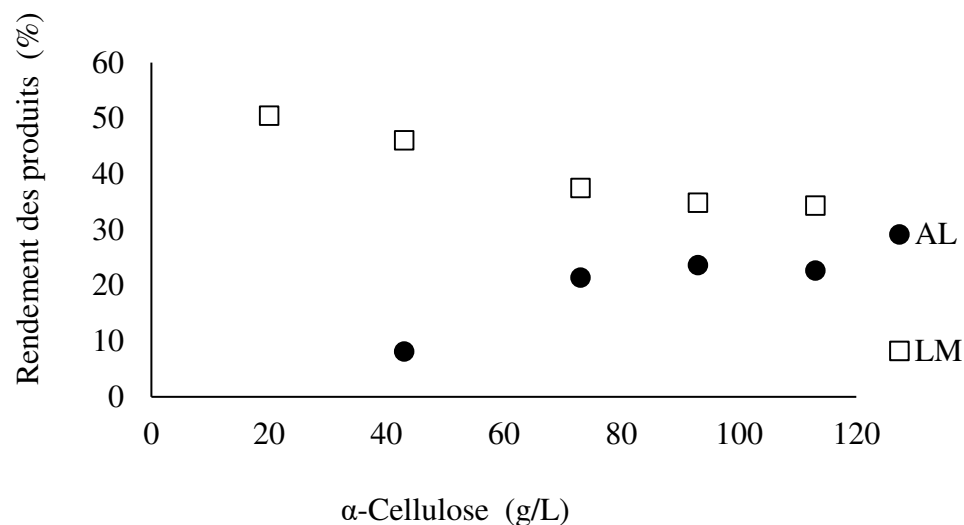


Fig.21. La production lévulinate de méthyle (LM) et acide lévulinique (AL) à partir de l' α -cellulose, Ratio Cellulose / Acide : 4.8, 100 mL méthanol, 200 °C, 500 rpm, temps de réaction : 3h.

La Fig.21 montre l'influence de la concentration initiale en α -cellulose dans la plage de 20 g / L à 113 g / L sur les rendements en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique. Selon la Fig.21, l'augmentation de la concentration en cellulose diminue le rendement en lévulinate de méthyle et augmente le rendement en acide lévulinique. L'augmentation de la cellulose dans la réaction a augmenté la production d'acide lévulinique en raison de l'augmentation des molécules d'eau produites par l'hydrolyse de la cellulose. Selon ces résultats, l'augmentation de la cellulose dans la réaction a aussi augmenté la production de résidus, indiquant que la cellulose n'était pas convertie. Ce comportement peut probablement être expliqué par des sites acides insuffisants dans la réaction ou une inhibition du catalyseur à des concentrations élevées du substrat (Girisuta *et al.*, 2007; Peng *et al.*, 2012a).

Par ailleurs, l'effet de la concentration en acide a été intrinsèquement évalué dans ce cas. À des concentrations plus élevées en cellulose, des concentrations plus élevées en acide étaient nécessaires pour la production de lévulines. Il a été observé qu'à des concentrations d'acide

élevées, le rendement en acide lévulinique était supérieur, mais des concentrations d'acide supérieures sont moins préférables en raison de l'augmentation de la corrosion dans le réacteur. Dans ce cas, un récipient de 200 mL en monel a été introduit à l'intérieur du réacteur pour réduire la corrosion. Selon les résultats préliminaires, la concentration en acide a été fixée entre 0.04 mol / L et 0.24 mol / L.

3.3 Détermination des paramètres cinétiques

La réaction de conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique est une réaction complexe en raison de l'instabilité des produits intermédiaires. Un modèle pseudo-homogène simplifié est utilisé pour déterminer la cinétique de la décomposition de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique (Fig.22). Le modèle est de type pseudo car un de deux réactifs est en excès (méthanol), ce qui fait que sa présence n'affecte pas la vitesse de réaction dans le modèle cinétique et soit négligeable. Des faibles concentrations en cellulose (<20 g / L) étaient préférables en raison de l'augmentation de la sélectivité des produits et de la diminution de la formation de résidus (Girisuta *et al.*, 2007). Le modèle a été réalisé selon les hypothèses suivantes:

- 1- Le glucose est le produit de départ obtenu à partir de la cellulose. La cellulose n'est pas soluble dans l'eau, donc nous supposons que toute la cellulose est hydrolysée en glucose pour faciliter l'analyse par HPLC.
- 2- Le lévulinate de méthyle et l'acide lévulinique ont été choisis comme produits principaux obtenus à partir de la cellulose.
- 3- À de faibles concentrations de cellulose (<20 g / L), la formation d'autres produits intermédiaires et des résidus a été négligeable en raison de la faible concentration des intermédiaires et de la difficulté de récupération des résidus.
- 4- La dépolymérisation de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique est une série de réactions irréversibles.
- 5- Le système catalytique est supposé d'être une solution idéale.

6- La conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique en utilisant H_2SO_4 est un système catalytique homogène, ainsi la diffusion par transfert de masse a été considérée comme négligeable.

7- La quantité de produits gazeux formés lors de l'hydrolyse de la cellulose catalysée par un acide est négligeable et n'a pas été incluse dans le modèle cinétique.

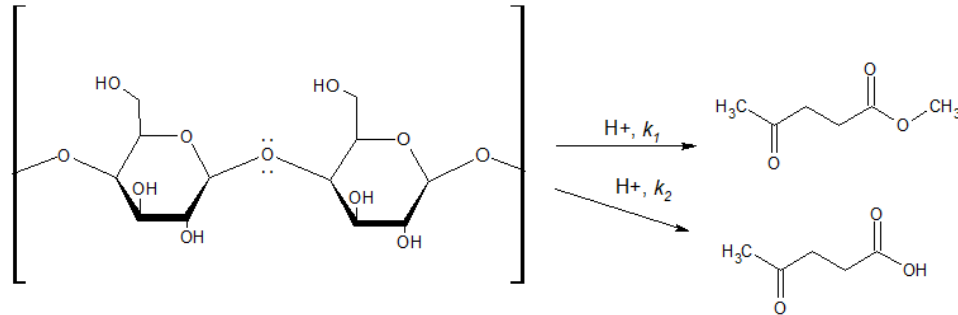


Fig.22. Schéma de la formation du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique à partir de la cellulose.

Selon le modèle, les équations différentielles pour la concentration du glucose, le lévulinate de méthyle et l'acide lévulinique sont les suivantes :

$$\frac{dC}{dt} = -kC^\alpha \quad \text{Équation 7}$$

$$\frac{dC_{glu}}{dt} = -k_1 C_{glu}^\alpha - k_2 C_{glu}^\alpha \quad \text{Équation 8}$$

$$\frac{dC_{glu}}{dt} = -(k_1 + k_2) C_{glu}^\alpha \quad \text{Équation 9}$$

$$\frac{dC_{ML}}{dt} = k_1 C_{glu}^\alpha \quad \text{Équation 10}$$

$$\frac{dC_{AL}}{dt} = k_2 C_{glu}^{\alpha} \quad \text{Équation 11}$$

Où C représente la concentration du glucose, du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique (exprimé en pourcentage (%)), α est l'ordre cinétique de la réaction, k est la constante de vitesse (1 / min) et t est le temps de réaction (h). Les résultats expérimentaux ont été analysés avec une approche cinétique du pseudo-zéro ordre, du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre. Les constantes de vitesse ont été obtenues à partir de la pente du modèle et elles sont choisies selon le coefficient de corrélation (R^2).

Pour déterminer les constantes de vitesse des réactions du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique, les équations intégrées des réactions cinétiques d'ordre zéro ($\alpha = 0$), du premier ordre ($\alpha = 1$) et du second ordre ($\alpha = 2$) ont été simplifiées selon les équations suivantes:

Pour le pseudo-zéro ordre:

$$C = C_0 - kt \quad \text{Équation 12}$$

Pour le pseudo-premier ordre:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad \text{Équation 13}$$

Pour le pseudo-deuxième ordre:

$$C = \frac{C_0}{1 + kC_0 t} \quad \text{Équation 14}$$

Toutes les concentrations ont été normalisées par rapport à la concentration initiale de glucose selon les équations suivantes (Tiong *et al.*, 2020):

$$Y_{ML} = \frac{C_{ML}}{C_{glu,0}} \quad \text{Équation 15}$$

$$Y_{LA} = \frac{C_{LA}}{C_{glu,0}} \quad \text{Équation 16}$$

Après de la détermination des constantes de vitesse, l'énergie d'activation, E_a (kJ/mol) et le facteur pré-exponentiel, A (1/min) ont été obtenus en traçant $(1 / T)$ en fonction de $\ln k$ à l'aide de l'équation d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Équation 17}$$

L'équation linéarisé d'Arrhenius est la suivante:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad \text{Équation 18}$$

Les rendements en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique sont mieux ajustés en utilisant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre et le pseudo-deuxième ordre. Comme l'indiquent les valeurs de R^2 les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant le pseudo-premier ordre (Fig.23, Fig.24 et Tableau 4).

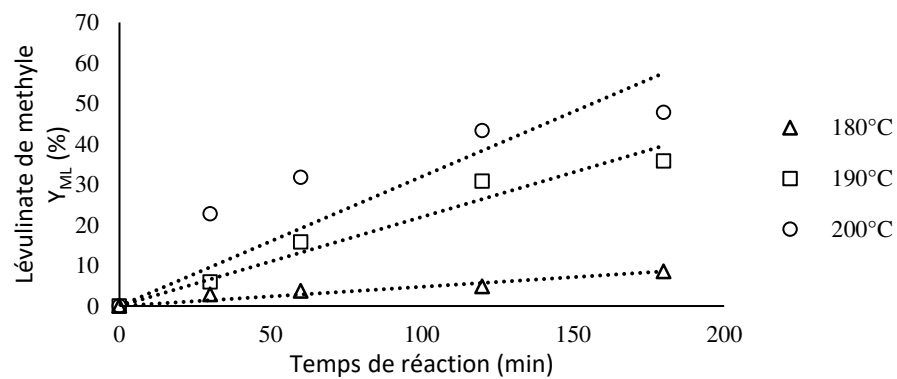
Selon les paramètres cinétiques du Tableau 4, les constantes de vitesse de réaction pour le rendement en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique ont augmenté avec l'augmentation de la température de réaction. Selon la revue de la littérature, la température élevée est favorable pour la production de lévulinales (Peng *et al.*, 2012a). Le taux de formation de lévulinales peut être augmenté en augmentant la température, tel qu'observé avec l'augmentation du rapport k_1 / k (Tableau 5).

Les énergies d'activation (E_a) pour la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique ont été déterminés à partir du graphique d'Arrhenius de $\ln k$ vs $1 / T$ (Fig.25). L'énergie d'activation du lévulinate de méthyle était de 199.96 kJ / mol et de 98.08 kJ / mol pour l'acide

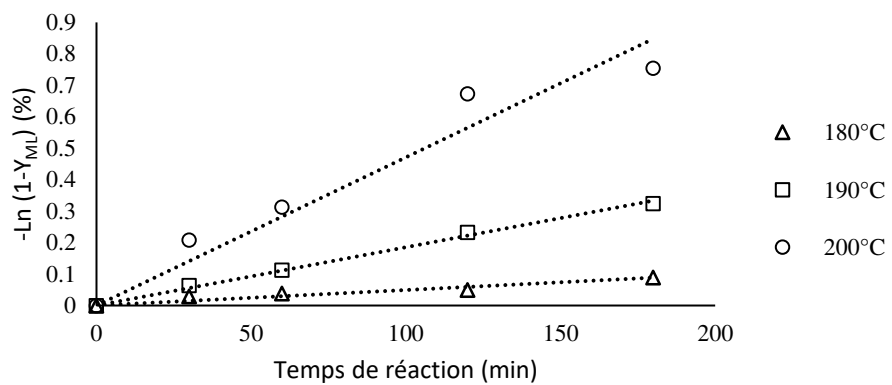
lévulinique. Cela signifie qu'à une énergie d'activation élevée, la réaction est sensible à la température (Girisuta *et al.*, 2007).

Les facteurs pré-exponentiels étaient $A_1 = 5.97 \times 10^{19}$ et $A_2 = 2.12 \times 10^7$ pour la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique respectivement (Tableau 6). Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature pour la conversion de la cellulose en lévulinales (Tableau 7). En ce qui concerne à la production du lévulinate de méthyle, la conversion de la cellulose a montré des conditions de réaction plus sévères en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes en comparaison à l'utilisation de glucose en raison de sa forme cristalline et amorphe de la cellulose.

a)



b)



c)

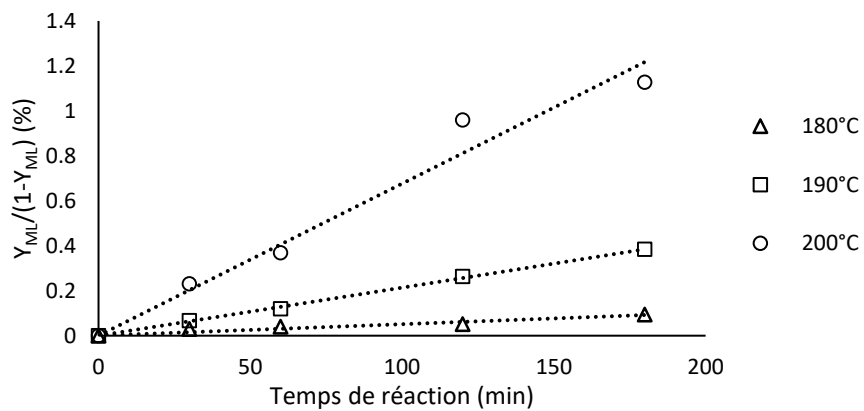
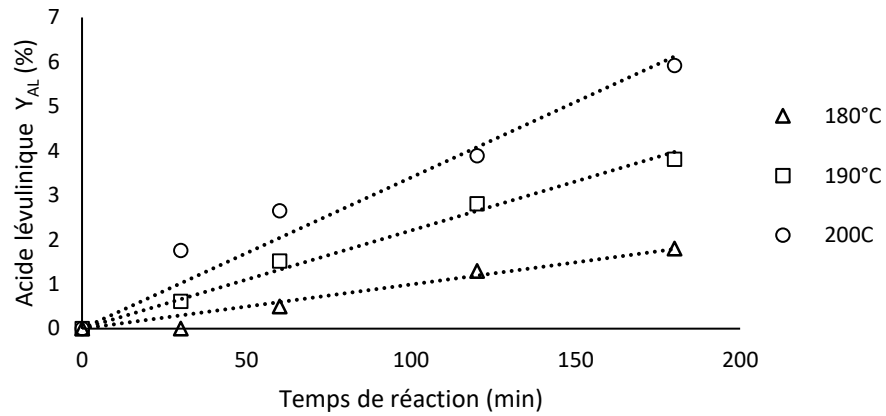
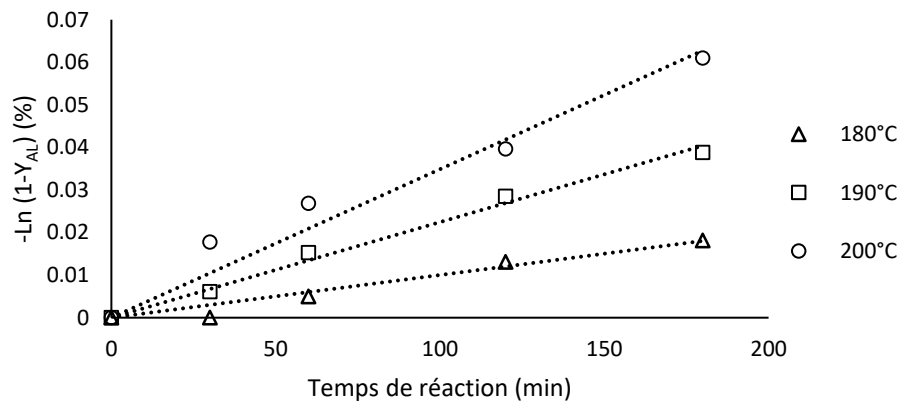


Fig.23. Application des modèles de (a) pseudo-zéro-ordre, (b) pseudo-premier-ordre et (c) pseudo-deuxième ordre pour la production de lévulinate de méthyle à différentes températures.

a)



b)



c)

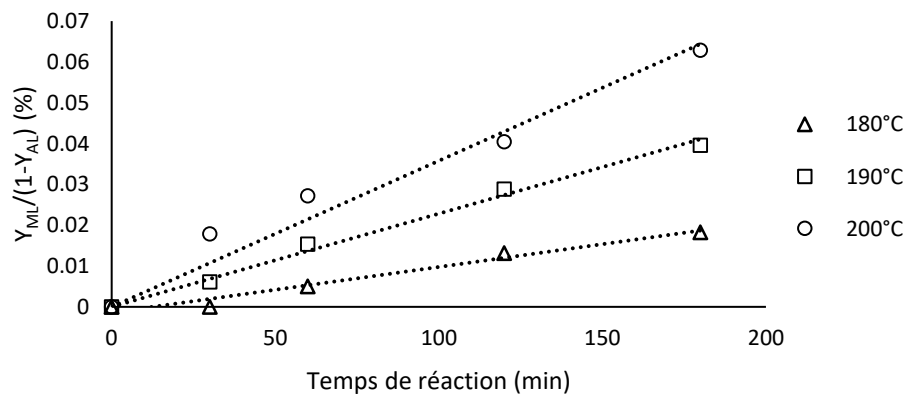


Fig.24. Application des modèles de (a) pseudo-zéro, (b) pseudo-premier et (c) pseudo-deuxième ordre pour la production de l'acide lévulinique à différentes températures.

Tableau 4. Paramètres cinétiques du rendement en lévulinate de méthyle (LM) et en acide lévulinique (AL).

Temp (°C)	Pseudo-zéro ordre		Pseudo-premier- ordre		Pseudo-deuxième ordre	
	<i>k</i>	R ²	<i>k</i>	R ²	<i>k</i>	R ²
	(min ⁻¹)		(min ⁻¹)		(min ⁻¹)	
LM conversion						
180	0.0475	0.9047	0.0005	0.9112	0.0005	0.9067
190	0.2198	0.9564	0.0019	0.9962	0.0021	0.9887
200	0.3195	0.6868	0.0047	0.9367	0.0068	0.9155
AL conversion						
180	0.0099	0.9576	0.0001	0.9575	0.0001	0.9526
190	0.0221	0.9904	0.0002	0.9915	0.0002	0.9824
200	0.034	0.9499	0.0003	0.9544	0.0004	0.9386

Tableau 5. Constantes de vitesse de la conversion du glucose à différentes températures de réaction.

T	<i>k</i>	<i>k</i> ₁	<i>k</i> ₂	<i>k</i> ₁ / <i>k</i>
	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)	(min ⁻¹)	
180	0.0006	0.0005	0.0001	0.83
190	0.0021	0.0019	0.0002	0.90
200	0.005	0.0047	0.0003	0.94

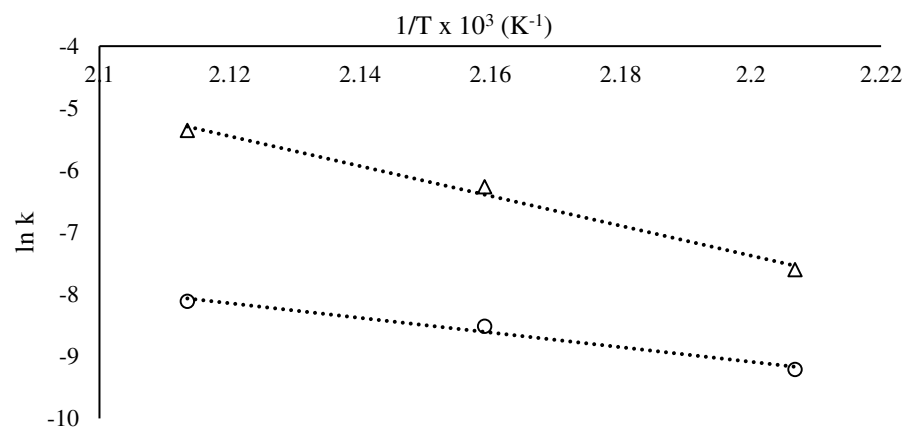


Fig.25. Détermination des énergies d'activation et des facteurs pre-exponentiels pour le lévulinate de méthyle (Δ) et l'acide lévulinique ($\circ$).

Tableau 6. Résultats de l'énergie d'activation (E_a) le facteur pre-exponentiel (A)

	$-E_a/R$	$\ln A$	$E_a \text{ (kJ/mol)}$	$A \text{ (1/min)}$
Levulinate de méthyle	-24.05	45.53	199.96	5.97E+19
Acid lévulinique	-11.79	16.86	98.08	2.12E+07

Tableau 7. Paramètres des énergies d'activation et des facteurs pre-exponentiels rapportés sur la littérature.

Substrat	Produit	Énergie d'activation (E_a) kJ/mol	Facteur Pre-exponential (A) 1/min	Conditions de réaction	de Réf.
Glucose	LM	123.3	2.345×10^3	T = 160-200 °C H ₂ SO ₄ , C _{sub} = 20 % cellulose	(Peng <i>et al.</i> , 2012b)
Cellulose	LM	183.5	-	T = 170-190 °C Al ₂ (SO ₄) ₃ , C _{sub} = 20 % cellulose	(Huang <i>et al.</i> , 2018)
Cellulose	LM	199.96	5.97E+19	T = 180-200 °C H ₂ SO ₄ , C _{sub} = 20 % cellulose	<u>Cette étude</u>
Coulis de papier kraft	AL	188.7	2.8×10^{18}	T = 180-240 °C H ₂ SO ₄ , C _{sub} = 25 % cellulose	(Fagan <i>et al.</i> , 1971)
Sapin Douglas	AL	179.5	1.73×10^{19}	T = 170-190 °C H ₂ SO ₄ , C _{sub} = 10 % cellulose	(Saeman, 1945)
Cellulose	AL	98.08	2.12×10^7	T = 180-200 °C H ₂ SO ₄ , C _{sub} = 20 % cellulose	<u>Cette étude</u>

*Sub = Substrat

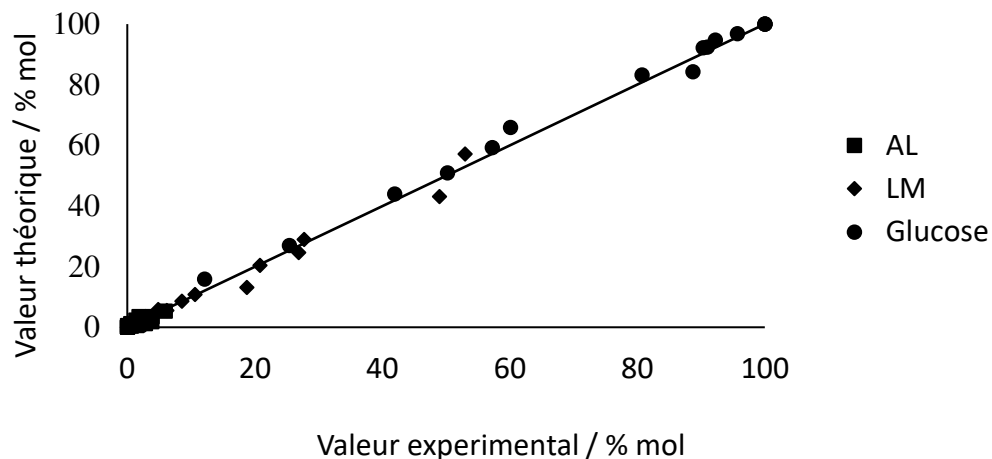


Fig.26. Valeurs expérimentaux et théoriques pour la conversion du glucose, le rendement du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique.

Pour la production de l'acide lévulinique en utilisant la biomasse lignocellulosique, l'énergie d'activation était supérieure à celle obtenue pour la cellulose. Cela signifie que pour la dépolymérisation de la biomasse des températures et des temps de réaction plus élevés sont nécessaires en raison de la récalcitrance de la biomasse (Tiong *et al.*, 2020). Finalement, la Fig.26 montre un bon ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues avec le modèle cinétique (valeur théorique).

Par rapport à la transfère de masse, Saeman 1945 a étudié les effets du transfert de masse sur la vitesse de réaction de l'hydrolyse de la cellulose en effectuant la réaction avec différentes tailles de particules de cellulose (Saeman, 1945). La vitesse de la réaction d'hydrolyse n'a pas été modifiée en utilisant des tailles de particules comprises entre 20 et 200 mesh (74-840 μm). Des résultats similaires ont été obtenus par (Malester *et al.*, 1992). Selon la littérature, la réaction d'hydrolyse de la cellulose peut être traitée comme une réaction homogène lorsque la taille des particules de cellulose est inférieure à 20 mesh (840 μm).

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, une partie de l'étude cinétique de la production de lévulinate à partir de la cellulose et un catalyseur homogène a été faite. L'étude a été effectuée avec 20 g / L de cellulose, une plage de température allant de 180 à 200 °C et une concentration en acide sulfurique de 0.01 mol / L.

La réaction de conversion de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique est une réaction complexe en raison de l'instabilité est la grande quantité des produits intermédiaires. Un modèle pseudo-homogène simplifié a été utilisé pour déterminer la cinétique de la décomposition de la cellulose en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique.

Les rendements en lévulinate de méthyle et en acide lévulinique ont été mieux ajustés en utilisant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Selon les résultats obtenus, à une température élevée la production de lévulinate est favorable. Le taux de formation de lévulinate peut être augmenté en augmentant la température de la réaction. Selon les résultats obtenus de l'énergie d'activation, la réaction est sensible à la température.

Le modèle cinétique montré dans ce chapitre est une partie de l'analyse de la conversion de la cellulose en lévulinate, à l'avenir, il est suggéré d'effectuer le mécanisme réactionnel en tenant compte la production des intermédiaires et la production des résidus à différentes plages de concentration de cellulose et de concentration de catalyseur.

Par ailleurs, les cinétiques de réaction ont été vérifiées pour déterminer si elles sont affectées par des vitesses intrinsèques. Selon la littérature, l'alcoololyse de la cellulose n'est pas limitée par la diffusion de l'acide sulfurique en lévulinate pour une granulométrie de la cellulose de 75 μm à 200 °C et une concentration en acide de 0.1 mol / L.

4. Production des lévulinales en utilisant un catalyseur homogène

4.1 Avant-propos

Ce chapitre est la reprise d'un article publié dans Fuel ayant pour référence :

Maricelly Martinez, Xavier Duret, Doan Pham Minh, Ange Nzihou & Jean-Michel Lavoie, A simple process for the production of fuel additives using residual lignocellulosic biomass, Fuel, 2020, vol. 264, art. 116702. DOI : [10.1016/j.fuel.2019.116702](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116702)

Contribution au document :

Cet article présente une approche de la conversion de la biomasse lignocellulosique en un potentiel additif de biocarburant, ainsi qu'un produit chimique plateforme, ce qui pourrait contribuer à rendre le procédé économiquement viable. Les résultats expérimentaux sont analysés à l'aide d'un plan d'expériences avec une méthodologie de surface de réponse statistique à fin d'identifier leur impact sur le rendement des produits et déterminer les conditions optimales pour attendre un rendement maximal des variables de réponse. Des modèles polynomiaux ont été développés pour exprimer les rendements de lévulinate de méthyle, de l'acide lévulinique et des résidus en termes de 4 variables. De bonnes performances d'interpolation ont été obtenues dans le domaine étudié.

Résumé en français :

Dans ce chapitre, la production directe des lévulines à partir de biomasse lignocellulosique résiduelle a été réalisée à l'aide d'un catalyseur homogène abordable. Une conception composite centrale (CCD) utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été appliquée pour analyser les effets des quatre facteurs sélectionnés (concentration d'acide, température, teneur en α -cellulose et temps de réaction) sur la production de lévulines (dérivés de l'acide lévulinique). Cette optimisation a conduit à une production totale de lévulines de 78 % pds, 72.5 % pds, 83 % pds et 73 % pds, en utilisant respectivement de l' α -cellulose, du peuplier, la bagasse du sorgho et des écorces résineuses.

Keywords: α -Cellulose, écorces résineuses, peuplier, sorgho, biomasse résiduelle, lévuline de méthyle, acide lévulinique, catalyseur homogène, additive de carburants, produits chimiques plateforme.

4.2 A simple process for the production of fuel additives from residual lignocellulosic biomass

4.2.1 Abstract

In this chapter the direct production of levulinates from cheap residual lignocellulosic biomass was performed using an affordable homogeneous catalyst. A central composite design (CCD) using the response surface methodology (RSM) was applied to analyze the effects of the four selected factors (acid concentration, temperature, α -cellulose content and reaction time) on the production of levulinates (levulinic acid derivatives). This optimization led to a total production of levulinates of 78 wt%, 72 wt%, 83 wt% and 73 wt% using α -cellulose, poplar, sorghum and softwood bark, respectively.

Keywords: α -Cellulose, softwood bark, hardwood sawdust, sorghum residual biomass, methyl levulinate, levulinic acid, homogeneous catalyst, fuel additives, platform chemicals.

4.3 Introduction

The interest of producing alternative fuels and chemicals from renewable biomass has increased in the last decade in light of the global awareness on climate change, associated to the use of non-renewables (Schneider et McCarl, 2003). Replacing part of the massive consumption of fossil fuel around the world requires different options, especially in the transportation sector, where the availability of large volumes of green carbon is of paramount importance.

In Canada, the lumbering industry produces large volumes of residues (such as bark, tree tops and sawdust) and while some of it used to be integrated in the forest value-chain, the decline of the pulp and paper industry in the country has led to an accumulation of unused residues. The

price of lignocellulosic residues generated from the forest sector is currently very low (often reaching as low as \$5 per tonne for bark and \$50 per tonne for white wood chips) and the fact that the pulping industry is not using as much as it used to certainly represents an opportunity for the energy sector (Canada, 2013). Therefore, now more than ever, conversion of lignocellulosic residues (forest or agricultural) could represent a low Carbon Intensity source of different fuels and chemicals.

Methyl levulinate is a short-chain ester that possess properties that could, to a certain extent, be compared to fatty acid methyl esters (FAME). It has the potential to be used as biodiesel (as an additive) due to its some of its properties (high lubricity, non-toxicity and better flow properties under cold conditions) (Hayes, 2009). In addition, levulinate esters have shown many potential applications in the fragrance, flavoring, medicine, and energy sectors. For instance, another co-product obtained through the production of methyl levulinate is levulinic acid, a bio-based carboxylic acid containing two reactive functional groups (carboxylic acid and ketone) which, in turn, could be used as building block for numerous value-added compounds (Lomba *et al.*, 2013a).

Literature shows that levulinate esters could be produced using homogeneous and heterogeneous catalysts. In the former case, diluted H_2SO_4 has often been considered for its affordability and capacity to provide sufficient protons (being a Brønsted acid) to catalyze the reaction (Garves, 1988). The production of methyl levulinate from glucose in acidified (H_2SO_4) methanol has been previously reported by Peng *et al.* (2012) where the highest yield of methyl levulinate reported in this work was 50 wt% using 0.01 mol/L of H_2SO_4 and 0.3 mol/L of glucose at 200 °C for 4 h. Direct conversion of carbohydrates to levulinate avoids the recurrent problem of breaking the macromolecular structure of cellulose or hemicellulose in lignocellulosic biomass, which remains one of the biggest economical challenge of cellulosic-based chemicals and fuels (Peng *et al.*, 2012b).

(Wu *et al.*, 2012b) addressed this situation and were able to convert microcrystalline cellulose to methyl levulinate at up to 55 wt% (using 20 g/L of the macromolecule and 0.02 mol/L of H₂SO₄, in 10 mL of methanol, at 190 °C for 5 h). Overall, no matter the type of catalyst catalyst used (either homogeneous or heterogeneous), a vast majority of research published in literature either used glucose or cellulose as starting material for the production of levulinates, while lesser studies focused on raw residual forest or agricultural biomass. Using the latter would bring up additional challenges since the process would face interactions, not only with the carbohydrate-based macromolecules but with lignin and secondary metabolites as well which could interfere with the different hydrolysis and dehydration mechanisms involved in the process.

In light of such reality, a central composite design (CCD) could contribute in reducing the number of experiments, overall helping in reducing the cost and the duration of such investigation. Furthermore, response surface methodology (RSM) represents an excellent tool to analyze the influence of the factors on the response (Ya'aini *et al.*, 2012). RSM is a collection of mathematical techniques that are used to obtain optimal conditions in the range of the experiment through regression methods (Nandiwale *et al.*, 2014). Unfortunately, the developed response surface would be invalid for regions other than the studied ranges of factors.

This work aims at demonstrating the possibility to produce affordable methyl levulinate using low-cost residual forest and agricultural biomass. The objective here was to determine the effects of the different variables (acid concentration, temperature, α -cellulose content and reaction time on the methyl levulinate, levulinic acid yield as well as residue production) using a central composite design (CCD) under the response surface methodology (RSM).

4.4 Experimental

Chemicals, materials and experimental procedures are explained in section 3.1.

4.4.1 Response surface methodology

Central composite design (CCD) under the response surface methodology (RSM), with four factors (acid concentration, cellulose content, reaction time and temperature) was used to study the ML and LA yields as well as the amount of residue produced in order to ultimately determine the optimal conditions of the reaction. The statistical approach used in this work was inspired from previous work reported in literature (Damay *et al.*, 2018). Three variables levels (-1, 0 and +1) of the x_1 (acid concentration), x_2 (reaction time), x_3 (cellulose content) and x_4 (temperature) are presented in Table 8.

The JMP 11 (SW) software was used for statistical analysis of the experimental data. According to central composite design (CCD) and the response surface methodology (RSM) for four factors, a total of 30 sets of experiments needed to be carried out (Table 9).

Optimal reaction conditions for maximal methyl levulinate yield were obtained using the desirability function of the software from the Equation 19, which relies on the second order polynomial model:

$$\begin{aligned} Y_i = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 \\ & + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \\ & + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 \end{aligned} \quad \text{Equation 19}$$

Table 8. Factors (and levels) used in the statistical model for the direct conversion of cellulose to methyl levulinate and levulinic acid.

Factor	Symbol	Levels		
		-1	0	1
Acid concentration (mol/L)	x_1	0.04	0.122	0.24
Reaction time (h)	x_2	0.5	3.75	7
Cellulose content (wt%)	x_3	2.50	7.25	12
Temperature (°C)	x_4	180	190	200

Where Y_i are the response variables (ML yield, LA yield and residues production); x_1, x_2, x_3 and x_4 are the factors; β_0 is the regression coefficient at the central point; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ and β_4 are the linear coefficients; $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$ and β_{44} are quadratic coefficients while $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}$ and β_{34} are second-order interaction coefficients. Optimal conditions were determined using the desirability function of the software (Vera Candiotti *et al.*, 2014).

Following determination of optimal conditions for methyl levulinate and levulinic acid production, additional reactions using lignocellulosic biomass (softwood bark, residual poplar wood and sorghum bagasse) were carried out.

Table 9. Results of the central composite design for production of methyl levulinate and levulinic acid from α -cellulose using H_2SO_4 as catalyst and methanol as solvent

Run	Variables				Responses		
	x_1 Acide concentration (mol/L)	x_2 Reaction time (h)	x_3 Cellulose content (wt%)	x_4 Temperature (°C)	Y_1 ML yield (wt%)	Y_2 LA yield (wt%)	Y_3 Residues production (wt%)
1	0.04	0.5	2.5	180	38.2	0	0
2	0.04	0.5	2.5	200	42.9	15.4	0
3	0.04	0.5	12	180	53.6	2.1	0
4	0.04	0.5	12	200	17	12.7	1.1
5	0.04	7	2.5	180	9.9	48.1	5.4
6	0.04	7	2.5	200	6.9	59.2	9.5
7	0.04	7	12	180	17.7	32.3	2.9
8	0.04	7	12	200	18.9	45	7.8
9	0.24	0.5	2.5	180	10.4	23.6	0
10	0.24	0.5	2.5	200	5.7	58.2	8.7
11	0.24	0.5	12	180	15.1	16.6	1.0
12	0.24	0.5	12	200	14.5	45	3.9
13	0.24	7	2.5	180	10.2	46.3	9.9
14	0.24	7	2.5	200	7.8	47.6	12.8
15	0.24	7	12	180	20.9	46.9	9.0
16	0.24	7	12	200	21.9	31.8	14.8
17	0.04	3.75	7.25	190	9.3	38.9	4.1
18	0.24	3.75	7.25	190	16.3	47.7	6.8
19	0.122	0.5	7.25	190	9.8	20.7	1.3
20	0.122	7	7.25	190	15.2	45.5	12.0
21	0.122	3.75	2.5	190	4.5	61.2	10.0
22	0.122	3.75	12	190	20.1	50.3	7.3
23	0.122	3.75	7.25	180	12.9	47	5.4
24	0.122	3.75	7.25	200	12.5	49.9	14.0
25	0.122	3.75	7.25	190	12.9	44.7	11.1
26	0.122	3.75	7.25	190	13.5	47.4	9.1
27	0.122	3.75	7.25	190	12.4	46.6	9.3
28	0.122	3.75	7.25	190	12.5	47.8	9.6
29	0.122	3.75	7.25	190	14.6	47.2	11.1
30	0.122	3.75	7.25	190	11.9	48.3	10.3

4.5 Results and discussion

4.5.1 Model analysis

A response surface methodology and central composite design were used to study the relationship between factors and responses and to determine optimal conditions for methyl levulinate production. Methyl levulinate yield (Y_1), levulinic acid yield (Y_2) and residue production (Y_3) were correlated with tested variables: acid concentration (x_1), reaction time (x_2), cellulose content (x_3) and temperature (x_4).

The coefficients for the response models are shown in Table 10. The significance of each coefficient for the dependent variables is determined for the P -value. A smaller P -value shows that the coefficients is more significant (Duarte *et al.*, 2011; Wan Omar et Saidina Amin, 2011). Table 10 shows the significance of the regression coefficient for methyl levulinate and levulinic acid yields, as well as for residue wt%. The linear coefficient (x_2) has a highly significant effect on the smallest P -value (<0.0001) as compared to other variables involved in methyl levulinate and levulinic acid yields. The linear coefficient (x_1) was significant for methyl levulinate, levulinic acid and residue production, as depicted by the smallest P -value (0.0006, 0.0004, 0.0098), respectively.

The linear coefficient (x_3 , x_4), the interactions (x_1x_2 , x_2x_4) and the square coefficients (x_2^2) have a significant effect on the small P -value (<0.01) observed in methyl levulinate yields. For levulinic acid yields, the linear effect (x_4) and square coefficient (x_1^2) were at 95 %, a significant level at a small P -value (0.0002, 0.0174 respectively). In the case of residues, linear coefficient (x_2) and interactions coefficients (x_1x_2) were found to be significant terms at a 5 % response probability.

The analysis of variance (ANOVA) is presented in Table 11. The ANOVA of the quadratic regression model showed that the model was highly significant due to the low probability value

($P < 0.0001$) of methyl levulinate and levulinic acid yield. The analysis of variance demonstrated that the model for residues production was significant with a probability value of 0.01.

The determination coefficients (R^2) for methyl levulinate and levulinic acid models were 0.9309 and 0.9091 respectively and show an agreement between experimental and predicted values of methyl levulinate and levulinic acid yields. The determination coefficient for residues production was 0.7630 which is related to the difficulty of recovering the residues at the end of the reaction, hence increasing the variability of this factor. A very small P -value (< 0.0001) and a suitable value of R^2 ($R^2 > 0.9$) can determine if the model is adequate for the estimation of the response value within conditions range (Goh *et al.*, 2010).

Table 10. Significance of regression coefficient for methyl levulinate, levulinic acid yields and residue production for direct conversion of α -cellulose in methanol using H_2SO_4 as catalyst.

Coefficients	Methyl levulinate yield				Levulinic acid yield				Residues production			
	Regression	Stand	<i>t</i>	<i>P</i>	Regression	Stand	<i>t</i>	<i>P</i>	Regression	Stand	<i>t</i>	<i>P</i>
	coefficient	error	Value	Value	coefficient	error	Value	Value	coefficient	error	Value	Value
β_0	47.90	1.85	25.84	<0.0001*	9.39	0.59	15.83	<0.0001*	11.83	2.26	5.22	0.0001*
β_1	6.11	1.40	4.34	0.0006*	2.01	0.45	4.47	0.0004*	-5.08	1.72	-2.96	0.0098*
β_2	11.57	1.40	8.23	<0.0001*	3.79	0.45	8.43	<0.0001*	-4.32	1.72	-2.51	0.0239*
β_3	-4.27	1.40	-3.04	0.0083*	-0.47	0.45	-1.06	0.3077	3.51	1.72	2.04	0.0593
β_4	5.66	1.40	4.02	0.0011*	2.17	0.45	4.82	0.0002*	-2.26	1.72	-1.32	0.2075
β_{12}	-7.82	1.49	-5.25	<0.0001*	0.52	0.47	1.09	0.2924	7.08	1.82	3.88	0.0015*
β_{13}	-0.3	1.49	-0.20	0.8433	0.03	0.47	0.06	0.9508	1.81	1.82	0.99	0.3364
β_{23}	-1.52	1.49	-1.02	0.3229	-0.04	0.47	-0.10	0.9221	2.6	1.82	1.42	0.1748
β_{14}	-0.03	1.49	-0.03	0.9803	0.63	0.47	1.32	0.2070	1.68	1.82	0.92	0.3698
β_{24}	-4.93	1.49	-3.31	0.0048*	0.31	0.47	0.65	0.5229	2.12	1.82	1.16	0.2625
β_{34}	-1.61	1.49	-1.08	0.2968	-0.06	0.47	-0.13	0.8956	-1.85	1.82	-1.01	0.3268
β_{11}	-5.50	3.70	-1.48	0.1584	-3.17	1.18	-2.67	0.0174*	2.1	4.53	0.46	0.6500
β_{22}	-15.70	3.70	-4.24	0.0007*	-1.94	1.18	-1.64	0.1218	1.8	4.53	0.40	0.6971
β_{33}	6.94	3.70	1.87	0.0806	0.017	1.18	0.02	0.9881	1.6	4.53	0.35	0.7292
β_{44}	-0.35	3.70	-0.10	0.9253	1.07	1.18	0.90	0.3804	2	4.53	0.44	0.6655

Table 11. Analysis of variance (ANOVA) of RSM regression analysis for the methyl levulinate, levulinic acid yields and residue production for the conversion of α -cellulose using H_2SO_4 as catalyst in methanol.

Mode	SS	Df	MS	F-Value	P
<i>Methyl levulinate model</i>					
Regression	7201.55	14	514.397	14.44	<0.0001
Error	534.12	15	35.609		
Total	7735.68	29			
R ²	0.9309				
<i>Levulinic acid</i>					
Regression	548.06	14	39.14	10.72	<0.0001
Error	54.76	15	3.65		
Total	602.83	29			
R ²	0.9091				
<i>Residues</i>					
Regression	2574.73	14	189.90	3.45	0.0116
Error	799.49	15	53.3		
Total	3374.22	29			
R ²	0.7630				

SS, sum of squares; Df, degrees of freedom; MS, mean square

4.5.2 Effects of reaction parameters

The response surface plots and the isoresponse curves of the RSM as function of two variables are shown in Figs. 27-29. The other two factors were fixed according to the results of the

experimental design. The 3D response surface plots and isoresponse curves are helpful to understand the main effects as well as factors interaction (Chang *et al.*, 2012; Jeya *et al.*, 2012). As shown in Fig.27a, as the cellulose content increased at lower temperature, a decrease was observed in methyl levulinate yields, indicating that increasing cellulose content at low temperature decreases the mass transfer affecting the levulinate yields.

The interaction between reaction time and acid concentration in Fig.27b showed that methyl levulinate yields increased with acid concentration and reaction time until a maximum value was reached (acid concentration of 0.18 mol/L and reaction time of 4 h). It indicates that sulfuric acid provides enough acid sites for the synthesis of methyl levulinate. Once the optimum acid concentration value was reached (0.18 mol/L), methyl levulinate yields decreased due to the degradation of the products, potentially increasing residues production. As shown in Fig.27c, at lower temperature (180 °C) methyl levulinate yields increased slowly concerning reaction time. The same behavior was reported by (Peng *et al.*, 2012b) for the conversion of glucose using sulfuric acid as catalyst. The temperature and reaction time played a positive role on methyl levulinate yields until a maximum temperature (200 °C) and maximum reaction time (4 h) were reached. Increasing temperature could contribute to the acceleration of the chemical reaction rate while enhancing the conversion (Li *et al.*, 2013b). Longer reaction time tended to increase methyl levulinate yields due to the transformation of polymer chains of cellulose into low molecular weight fragments, which were further converted into methyl levulinate (Li *et al.*, 2013b).

Afterwards, to reach maximum conditions of temperature and reaction time (200 °C at 4 h), methyl levulinate yields decreased due to potential degradation, increasing the percentage of residues and corrosion in the reactor.

The presence of levulinic acid is due to the severity in the alcoholysis of α -cellulose. It means that at high reaction conditions, water molecules are produced from the dehydration of cellulose leading to levulinic acid formation. Fig.28a shows that increasing the temperature and reaction time led to an increase of the levulinic acid yields. As shown in Fig.28b, levulinic acid yields

increased with higher acid concentration, a phenomenon that was also reported by (Ya'aini *et al.*, 2012). The impact of acid concentration and reaction time on the production of residues is reported in Fig.29a where results suggest that a low sulfuric acid concentration and short reaction time lead to an increase of residues content. In this case, most residues were originated from cellulose. Low acid concentrations decreased the availability of acid sites for completion of the reaction and transformation of cellulose into the desired products. Fig.29b shows the interactions effects of cellulose content and temperature on the residues production. A high cellulose content (12 wt%) and low temperature (180 °C) tend as well to increase the quantity of residues.

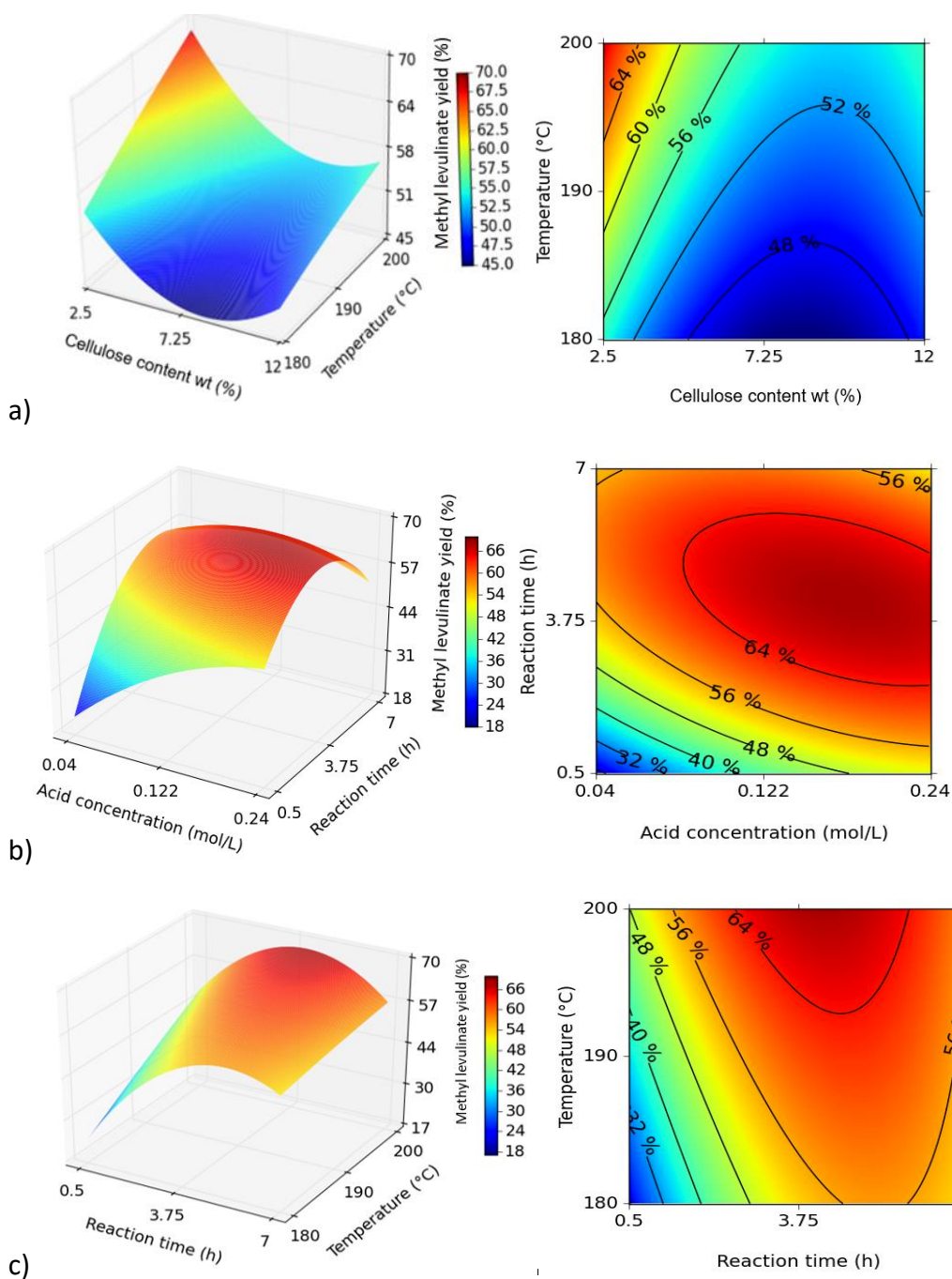
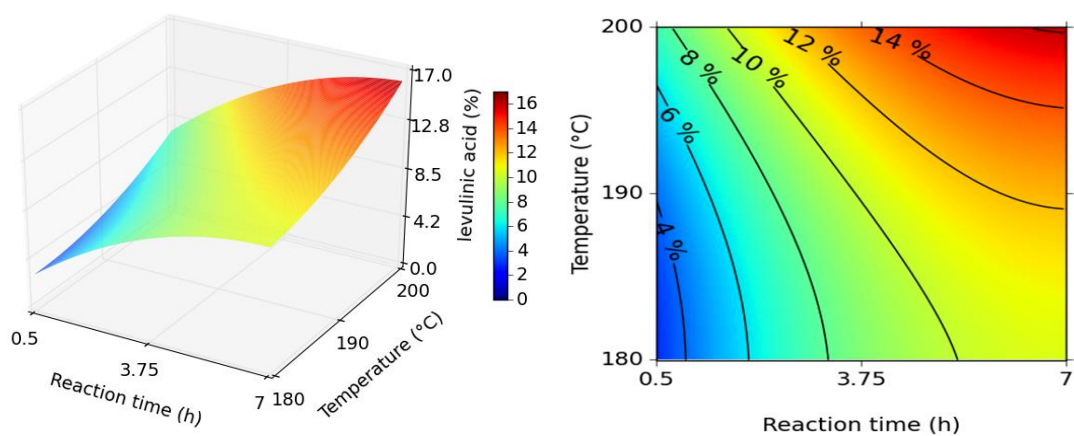
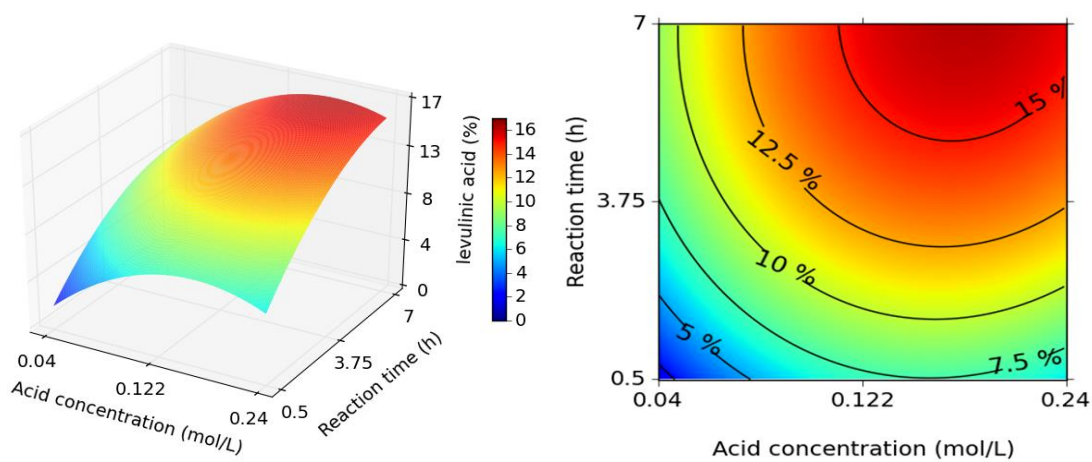


Fig.27. 3D response surface plots and isoresponse curves of methyl levulinate yield versus cellulose content and temperature (a); acid concentration and reaction time (b) and reaction time and temperature (c) obtained from the acid catalyzed treatment of cellulose in methanol.

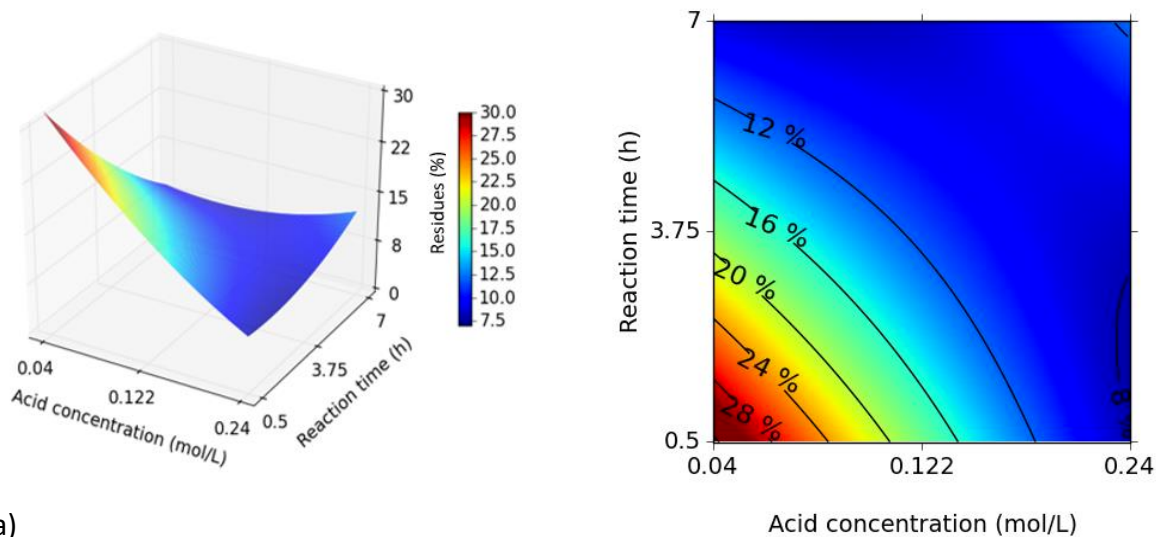


a)

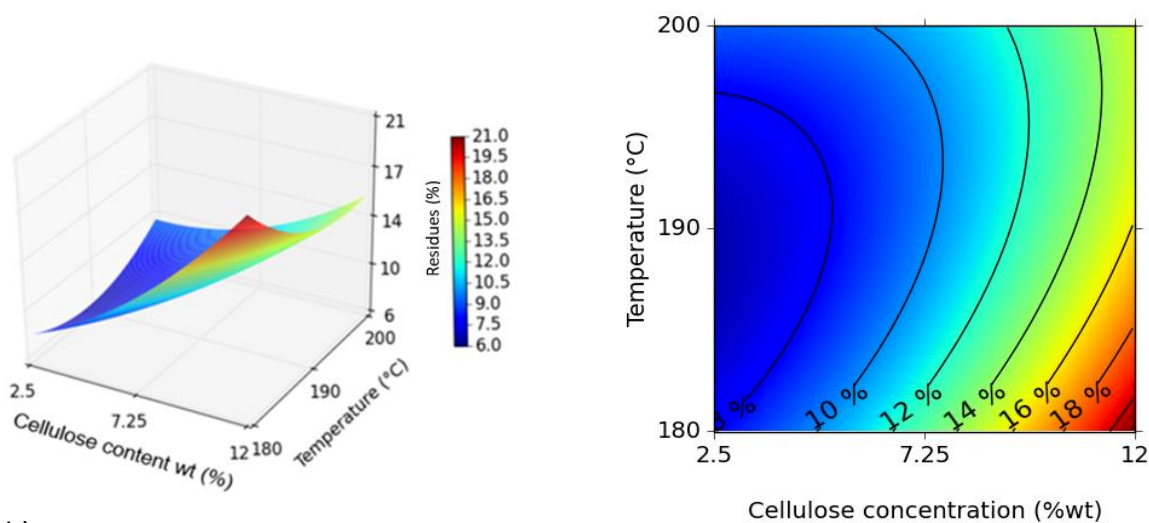


b)

Fig.28. 3D response surface plots and isoresponse of levulinic acid yield versus reaction time and temperature (a) and acid concentration and reaction time (b) obtained from alcoholysis of cellulose using H_2SO_4 as catalyst.



a)



b)

Fig.29. 3D response surface plots and isoresponse curves of residues production versus acid concentration and reaction time (a); cellulose content and temperature (b) obtained from results of cellulose conversion using an acid catalyst in methanol.

4.5.3 Optimization of methyl levulinate yield

Based on the study of central composite design and the response surface methodology, optimum conditions for methyl levulinate yields could be predicted, according to variables in the range of experimental design using desirability function. Predicted optimum conditions involved

an acid concentration of 0.18 mol/L, a 2.5 wt% of α -cellulose content and a reaction time of 4 h at 200 °C. Calculated values of methyl levulinate and levulinic acid, and amount of residues corresponded to 68 wt% $\pm$ 10 wt%, 14 wt% $\pm$ 3 wt% and 9 wt% $\pm$ 2 wt% respectively. To verify the predicted methyl levulinate yields, three validations were performed at optimum conditions. The mean values for methyl levulinate, levulinic acid and residues yield were 62.0 wt% $\pm$ 0.3 wt%, 15 wt% $\pm$ 2 wt% and 11.2 wt% $\pm$ 0.5 wt% respectively. As a result, the models developed were accurate and reliable for the prediction of methyl levulinate and levulinic acid production from cellulose using sulfuric acid as catalyst system. According to additional tests at 210 °C, it was observed that an increase of temperature above 200 °C decreased the production of levulinates due to their degradation and increased the production of dimethyl ether, which is generated from the combination of two methanol molecules (not covered in this work).

From the related literature, Wu *et al.* (2012) obtained a 55 wt% yield of methyl levulinate using 20 g/L of cellulose et H₂SO₄ with a cellulose/catalyst ratio between 7 and 20 in 10 mL of methanol under almost critical conditions, 190 °C for 5 h (Wu *et al.*, 2012b). Peng *et al.* (2012) investigated the synthesis of methyl levulinate from glucose catalyzed by extremely low sulfuric acid ($\leq$ 0.01 mol/L). The experiments were carried out at temperatures between 160-200 °C and maximum yield of methyl levulinate was 50 wt% (Peng *et al.*, 2012b).

In addition, Peng *et al.* (2013) synthesized methyl levulinate from the degradation of paper sludge at moderate temperatures (< 230 °C) using low concentration of sulfuric acid (< 0.05 mol/L). The researchers optimized methyl levulinate yields using four factors (H₂SO₄ concentration, temperature, stirring rate, and time) and two responses (methyl levulinate yield and dimethyl ether formation). Results showed that H₂SO₄ concentration and temperature were the most important factors, with optimum conditions were at 0.03 mol/L of H₂SO₄ concentration, 222 °C, 420 rpm during 215 min. Actual methyl levulinate yield was 55 wt% (Peng *et al.*, 2013).

4.5.4 Comparison between different biomasses

In order to validate the model, three different types of residual biomass were used (residual poplar wood, sorghum bagasse and softwood bark). The comparison was done under conditions calculated in the experimental design. According to a “wet analysis”, the cellulose for each biomass was 29 wt%, 30 wt% and 32 wt% for poplar, sorghum, and bark respectively. The results for predicted and real values of levulinate yields produced with the different biomasses are shown in the Table 12.

The total levulinates values were 78 wt%, 72.5 wt%, 83 wt% and 73 wt% using α -cellulose, poplar, sorghum and barks, respectively. Maximum methyl levulinate yield obtained was of 68 wt% (from sorghum), together with a levulinic acid yield of 15 wt%. Residue production for each biomass was 11 wt%, 31 wt%, 31 wt% and 42 wt% for α -cellulose, poplar, sorghum and bark, respectively. Levulinates yields depended closely on the composition of the cellulosic raw material (Chang *et al.*, 2012; Olson *et al.*, 2001). The residues production is mainly related to the quantity of lignin and tannins of each biomass (except alpha-cellulose).

Table 12. Levulinate results obtained from different biomasses using optimal conditions. acid concentration: 0.18 mol/L; cellulose content of 2.5 wt%.; reaction time of 4h at 200 °C. (Product yield (%) based on cellulose content)

	Methyl levulinate yield	Levulinic acid yield
α- Cellulose	62.0 % $\pm$ 0.3 %	16.6 % $\pm$ 2.2 %
Residual Poplar wood	53.2 % $\pm$ 2.7 %	19.3 % $\pm$ 1.4 %
Sorgho bagasse	68.1 % $\pm$ 1.5 %	15.2 % $\pm$ 3.3 %
Softwood Bark	55.7 % $\pm$ 3.1 %	18.0 % $\pm$ 2.6 %

Results from this work showed that the alcoholysis of cellulose and raw material using sulfuric acid as catalyst in methanol allows the production of methyl levulinate and levulinic acid production in an easy one-pot procedure.

The maximum yield of methyl levulinate that was obtained in this work was 62 wt%, which is slightly higher than the values previously reported in literature (Olson *et al.*, 2001; Peng *et al.*, 2012b, 2013; Wu *et al.*, 2012b). Moreover, total levulinates compounds yield reached 78 wt% using alpha-cellulose, whereas when using different biomasses, maximum value obtained for levulinates compounds was 83 wt% (based on cellulosic glucose content) using sorghum. The effects of lignin and hemicellulose were not evaluated in this work but according to the literature, lignin can reduce the levulinates production and increase residues production in comparison with pure cellulose.

On the other hand, hemicellulose can promote the formation of levulinates and hence, depending on the concentration of C6 in this macromolecule, could boost levulinate yields when calculated on a cellulose basis such as was done in this work (Yoon *et al.*, 2014). The highest yields obtained with sorghum can be explained by residual free sugars found after removing sugar juice from the stems.

In accordance with results obtained with regression coefficient analysis, reaction time and temperature were the most significant factors to influence the methyl levulinate and levulinic acid yields.

4.6 Conclusion

Experimental results showed that all the experimental parameters considered in this work (acid concentration, temperature, reaction time and cellulose content) had an influence on methyl levulinate yields obtained from cellulose as well as residual lignocellulosic biomass. Predicted yield values of methyl levulinate, levulinic acid and residues using cellulose as feedstock corresponded to 68 wt% $\pm$ 10 wt%, 14 wt% $\pm$ 3 wt% and 9 wt% $\pm$ 2 wt% respectively, whereas the real values were 62.0 wt% $\pm$ 0.3 wt%, 16 wt% $\pm$ 2 wt% and 11.2 wt% $\pm$ 0.5 wt% for products in the same order. Using residual poplar wood, sorghum bagasse and softwood barks, maximum levulinates yields were 72 wt%, 83 wt% and 73 wt% (based in cellulosic glucose content)

respectively. The use of lignocellulosic biomass for levulinates production through a catalytic solvolysis such as what was performed here using sulfuric acid and methanol could lead to a more technically and economically feasible approach to produce levulinates and alkyl levulinates out of waste biomass. Hence, this work could represent the basis for a very effective approach to produce low-cost alkyl levulinates that could be used as chemical or even fuel. As a matter of fact, adding alkyl levulinate as an additive to biodiesel could represent a significant game changer for this industry, allowing a fast transition to second generation. At the same time, this work was addressing the growing concerns related to residual biomass in locations where it is abundantly found (such as in Canada).

4.7 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support to MITACS (Grant number ITO3931) and for the grant to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Grant number EGP 487206-15). Further acknowledgements to Sophie Beauchemin and the analytical laboratory from Biomass technology laboratory for their valuable support for analyzing all the samples included in this work.

4.8 Funding

This study was funded by MITACS and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

5. Production des lévulinales en utilisant un sel métallique

5.1 Avant-propos

Ce chapitre est la reprise d'un article publié dans Energy Conversion and Management X ayant pour référence :

Maricelly Martinez, Xavier Duret, Doan Pham Minh, Ange Nzihou & Jean-Michel Lavoie, Production of fuel additives by direct conversion of softwood bark using a cheap metal salt, Energy Conversion and Management: X, 100049. DOI: 10.1016/j.ecmx.2020.100049

Contribution au document :

Cet article présente une approche de la conversion des écorces en un potentiel additif (dérivés de l'acide lévulinique) de biocarburant en utilisant un catalyseur simple, peu coûteux, stable et efficace. Pour la synthèse des lévulinales, des acides de Brønsted et des acides de Lewis sont nécessaires pour mener à bien la réaction. Le sel d'aluminium peut créer des sites de Lewis à partir d'ions métalliques et créer des sites acides de Brønsted par hydrolyse / méthanolyse d'ions métalliques (Chang *et al.*, 2018). À notre connaissance, il n'existe pas de recherche sur l'optimisation de la synthèse des lévulinales à partir des écorces de résineux et de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Résumé en français :

Les lévulinales sont utilisés comme additifs de carburant ou comme composants de mélange dans le biodiesel. Un sel métallique ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) a été utilisé pour la conversion directe de la biomasse lignocellulosique (écorces), pour produire du lévulinate de méthyle (LM) et de l'acide lévulinique (AL). Les données expérimentales ont été analysées par la méthodologie de surface de réponse (RSM), en utilisant une conception composite centrale (CCD). Trois réponses (rendement du LM, rendement du AL et production de résidus) ont été étudiées pour déterminer la combinaison optimale de quatre facteurs. Le rendement total en lévulinales était de 62 % aux paramètres optimaux du processus, y compris la concentration du catalyseur (0.07 mol / L), le temps de réaction (5.7 h) et la concentration d'écorces (2.5 % pds) à 200 ° C. Les résultats ont montré que l' $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ a été efficace pour la présence des acides de Brønsted et de Lewis, permettant également une diminution de la corrosion à l'intérieur du réacteur (par rapport aux acides homogènes tels que H_2SO_4). Cela montre que l'utilisation de ces sels métalliques pour cette application spécifique pourrait affecter positivement les coûts de production (soit CAPEX ou OPEX) à plus grande échelle.

Keywords: Écorces résineuses, lévulinate de méthyle, acide lévulinique, catalyseur solide, produits chimiques plateforme, chimie verte.

5.2 Production of fuel additives by direct conversion of softwood bark using a cheap heterogeneous catalyst.

5.2.1 Abstract

Levulinates are used as oxygenated fuel additives or as blending components in biodiesel. A metal salt was used for the direct conversion of real biomass, ie. softwood bark, to produce methyl levulinate (ML) and levulinic acid (LA). The experimental data were analyzed through response surface methodology (RSM), using a central composite design (CCD). Three dependent responses (ML yield, LA yield, and residue production) were studied to determine the optimum combination of the four factors. The total yield of levulinates was 62 % at the optimum process parameters, including catalyst concentration (0.07 mol/L), reaction time (5.7 h), and softwood bark concentration (2.5 wt%.) at 200 °C. Finally, the results showed that $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ allowed the production of levulinates for its good Brønsted/Lewis acidity, but also permitted a decrease in corrosion inside the reactor (as compared to homogeneous acids such as H_2SO_4). This shows that the use of these metal salts for this specific application could positively affect production costs (either CAPEX or OPEX) on a larger scale.

Keywords: Softwood Bark, methyl levulinate, levulinic acid, metal salt, fuel additive.

5.3 Introduction

Depletion of fossil carbon fuels and the large amount of greenhouse gas emissions (GHG) produced by the consumption of these resources have stimulated new paths towards alternative energies where lignocellulosic biomass could represent an environmentally beneficial raw material for the production of fuels, platform molecules, and other value-added products (Demirbaş, 2001; Klass, 1998; Kohli *et al.*, 2019; Lim *et al.*, 2012).

In Canada only, annual production of bark is estimated at 17 million m³ (Gupta, 2010; Xing *et al.*, 2006). The price of this residue is often below 5 CAD per tonne (on site) which could be a cheap source of carbon for the production of green chemicals. It was demonstrated in the past that bark could be used for the production of liquid and solid fuel (Beigbeder *et al.*, 2019; Boboescu *et al.*, 2019; Romani *et al.*, 2019), but another option for bark valorization could be the production of chemicals from carbohydrate dehydration such as levulinates (either in its acidic or esterified form). Acid-catalyzed dehydration of C6 sugars in methanol of both the hemicellulosic and cellulosic fractions of bark could produce levulinates. Methyl levulinate is a short chain ester that could be compared to fatty acid methyl ester (FAME), with known applications such as fuel additive, due to some of its properties (high lubricity, non-toxicity, and better flow properties under cold conditions) (Badgujar *et al.*, 2020; Christensen *et al.*, 2011; J. Climent *et al.*, 2014). Levulinic acid (also known as 4-oxopentanoic acid) has affinities for many industrial solvents (such as alcohol, ether, and organic solvents), giving it functionality and reactivity as a platform molecule (Lappalainen *et al.*, 2019; Ya'aini *et al.*, 2012).

Over the years, several catalytic systems have been investigated for the conversion of C6 sugars (including but not limited to glucose, fructose, cellulose, and whole biomass) to produce methyl levulinate and levulinic acid (Badgujar *et al.*, 2020; Ya'aini *et al.*, 2012). Among the most commonly reported homogeneous acids used for this purpose in open literature, sulfuric acid (H₂SO₄) has always been the most efficient catalyst, producing methyl levulinate (ML) and levulinic acid (LA) yields of 62 % and 16 % respectively when using different substrates ranging from α -cellulose to raw biomass as feedstock (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a). However, numerous issues have been associated with the use of H₂SO₄ in the reaction, such as the significant production of dimethyl ether (obtained from the dehydration of methanol), equipment corrosion, and catalyst recovery, without putting aside potential environmental constraints (Peng *et al.*, 2012b).

Considering this situation, acid heterogeneous catalysts have been increasingly reported for the production of methyl levulinate and levulinic acid, hence addressing many issues related to their homogeneous catalyst counterparts (Chang *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2017; Peng, Lin, Li, *et al.*, 2011a). Among the commercially available heterogeneous acidic catalysts reported for this

purpose are zeolites, sulphated metal oxides, metal oxides, inorganic metal salts, and ion-exchange resins (di Bitonto *et al.*, 2020). As for the latter, their long-term use has been reported to be limited by their low thermal stability (Zhou *et al.*, 2014a).

In a previous report, the authors (Tominaga *et al.*, 2011b) studied a catalytic system for the synthesis of methyl levulinate from microcrystalline cellulose, combining a Lewis acid and a Brønsted acid in methanol. The most effective combination reported by this team was indium trifluoromethanesulfonate (III) combined with 2-naphthalenesulfonic acid ($\text{In}(\text{OTf})_3$ -2-NSA) where the reported yield of methyl levulinate reached 75 %. However, the use of the mixed acid system ($\text{In}(\text{OTf})_3$ /2-NSA) involves an increase in production costs due to the higher price of indium.

Zhou *et al.*, 2014 used $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as catalyst for the conversion of different carbohydrates (fructose, glucose, mannose, sucrose, cellobiose, starch, and cellulose) to methyl levulinate in methanol. This catalyst benefits from the presence of Lewis and Brønsted acid sites generated by the hydrolysis/methanolysis of Al^{3+} . The yield of methyl levulinate reported from using this catalyst on α -cellulose was 44 % at 180°C following a 300 min. reaction time. In contrast, the yield of methyl levulinate (this time using glucose as original feed) reached 64 %, showing the ability of metallic ions to catalyze the isomerization of glucose to fructose followed by its dehydration (Zhou *et al.*, 2014a).

According to open literature, aluminum sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is a cheap, stable, and excellent Brønsted/Lewis acid that could be used for the production of levulinates by direct conversion of lignocellulosic biomass (Huang *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2014a). However, to the best of our knowledge, there seems to be few reports studying the direct conversion of plant tissues (such as wood or straw) to methyl levulinate and levulinic acid production, and even less using forest residues such as softwood bark and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Besides, detailed information about influences and interactions of reaction parameters was lacking. In this work, the optimization of the experimental conditions leading to the production of levulinates (methyl levulinate and levulinic acid) was investigated using softwood bark and a metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) catalyst through a central composite design (CCD) under the response surface methodology (RSM) approach. RSM is a

mathematical and statistical method for analyzing the influence of various factors (Aydar, 2018). Based on preliminary results, some variables of the process were selected for the experimental design, including catalyst concentration, temperature, biomass concentration, and reaction time (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a). The response variables were methyl levulinate and levulinic acid yields, and the mass of residues generated. Besides the different parameters that were investigated, corrosion reduction in the equipment and reusability of the catalyst were considered as well.

5.4 Experimental

5.4.1 Chemicals and materials

Softwood bark was collected in a local lumber mill in Québec, Canada. Aluminum sulfate hydrate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\geq 97\%$) was purchased from Sigma-Aldrich, USA. Methyl levulinate ($\geq 98\%$) and levulinic acid (98 %) were obtained from Sigma-Aldrich, Germany. Finally, Methanol Optima ($\geq 98\%$) was purchased from Fisher Scientific, USA.

5.4.2 Experimental setups and procedures

Softwood bark was air dried, milled and sieved to select 40-60 mesh particle size fractions. The main composition of softwood bark was cellulose (34 % $\pm 2\%$), hemicelluloses (20 % $\pm 2\%$), lignin (28.0 % $\pm 0.6\%$), extractives (16 % $\pm 2\%$) and ash (2 $\pm 0.8\%$).

The alcoholysis of softwood bark to produce methyl levulinate (ML) and levulinic acid (LA) synthesis was conducted in a 300 mL total volume cylindrical stainless steel (316 L) pressurized reactor from PARR instrument (USA). A 200 mL MONEL sleeve was used inside the reactor to prevent corrosion. Before the reaction, softwood bark was dried at 105°C for 24 h. Predetermined

quantities of softwood bark, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and methanol were charged in the reactor, the air was replaced by purging with nitrogen, then the system was pressurized to 20 bar. The mixture was heated to the desired temperature by an adjustable mantle and the temperature inside the reactor was monitored using a G-type thermocouple. Time zero was taken when the autoclave reached set temperature. The reactions were carried out under isothermal conditions in the 180-200°C temperature range, while $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ concentration ranged from 0.01-0.1 mol/L, reaction time from 0.5-7 h, and softwood bark concentration from 2.5-12 wt%, stirred at 800 rpm, and controlled with a variable-speed motor installed on the reactor. After heating, the system was cooled down to room temperature using cold water quenching the reactor. The reactor was then opened and the mixture was filtered to separate the undesired insoluble black particles and the non-converted biomass (also known as residues). The latter were separated using a 1.5 µm Glass Microfiber filter (VWR International, UK) under vacuum. They were then dried at 105°C for 24 h and then weighted. Finally, the residue yield was determined by equation 2.

5.4.3 Catalyst recovery

To recover the catalyst, the methanol and other low boiling point products were evaporated in atmospheric conditions for 24 h. The crude residue was dissolved in 25 mL of dichloromethane and washed three times (or until the dichloromethane solution became colourless). The catalyst was then separated from the dichloromethane solution using a Büchner funnel, then dried at 105°C for 6 h prior to being calcined at 575°C for 4 h to eliminate any biomass residues (Islam *et al.*, 2014) (An *et al.*, 2017).

5.4.4 Products analysis

The description of products analysis is described in section 3.1.3.

5.4.5 Response surface methodology

A four-factor central composite design (CCD) under the response surface methodology (RSM) was used to determine optimal conditions for maximizing the production of levulinates (Duret *et al.*, 2013). RSM allows the identification of a quadratic model that can describe the influence of the factors on the response (Damay *et al.*, 2018). The levels (-1,0 and +1) of the x_1 (catalyst concentration), x_2 (reaction time), x_3 (biomass concentration), and x_4 (temperature) are reported in Table 13.

The JMP 11 (SW) software was used to analyze the experimental results and to achieve maximal methyl levulinate yield, using second-order polynomial model considered as follows:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{14}x_1x_4 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{24}x_2x_4 + \beta_{34}x_3x_4 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{44}x_4^2 \quad \text{Equation 20}$$

Where Y_i is the predicted response (ML yield, LA yield, and residues production); x_1, x_2, x_3 and x_4 are the factors; β_0 is the offset term, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, and β_4 are the lineal regression coefficients of model; $\beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{33}$, and β_{44} are quadratic coefficients; $\beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{14}, \beta_{23}, \beta_{24}$, and β_{34} are second order interaction coefficients.

The total number of required experiments required to gather sufficient data was 31. The standard experimental combinations of the test variables with the measured response values for the central composite design are shown in Table 14. For the experimental design with 7 % biomass at 200°C, 3.75 h reaction time, and 0.055 mol/L of catalyst, the highest levulinates production and residue production were 61 % and 24 % respectively. On the other hand, for the experiment at 190°C, similar results were obtained with a levulinate production of up to 57 %. At the same conditions and increasing the reaction time to 7 h, levulinates yield reached 55 %.

Table 13. Factors values and their corresponding levels in the statistical model for the conversion of softwood barks to methyl levulinate and levulinic acid.

Factor	Symbol	Levels		
		-1	0	1
Catalyst concentration (mol/L)	x_1	0.01	0.055	0.1
Reaction time (h)	x_2	0.5	3.75	7
Biomass concentration (wt%)	x_3	2.50	7.25	12
Temperature (°C)	x_4	180	190	200

Table 14. Experiment matrix and experimental results for methyl levulinate and levulinic acid production in methanol using aluminum sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as catalyst.

Run	Variables				Responses		
	X_1 Acid concentration (mol/L)	X_2 Reaction time (h)	X_3 Biomass concentration (%wt)	X_4 Temperature (c)	Y_1 ML yield (%)	Y_2 AL yield (%)	Y_3 Residue production (%)
1	0.01	0.5	2.5	180	0.0	0.0	51.8
2	0.01	0.5	2.5	200	6.4	1.1	38.5
3	0.01	0.5	12.0	180	0.0	0.0	72.7
4	0.01	0.5	12.0	200	0.0	0.0	72.2
5	0.01	7	2.5	180	7.7	0.0	38.5
6	0.01	7	2.5	200	33.8	2.2	28.1
7	0.01	7	12.0	180	0.0	0.0	66.7
8	0.01	7	12.0	200	0.0	1.1	61.5
9	0.1	0.5	2.5	180	6.0	0.0	52.4
10	0.1	0.5	2.5	200	22.8	1.8	47.2
11	0.1	0.5	12.0	180	12.3	0.0	31.1
12	0.1	0.5	12.0	200	21.5	0.0	27.1
13	0.1	7	2.5	180	44.3	2.5	6.6
14	0.1	7	2.5	200	38.8	10.5	6.2
15	0.1	7	12.0	180	36.4	9.2	26.6
16	0.1	7	12.0	200	28.5	12.9	24.9
17	0.01	3.75	7.2	190	9.3	0.0	53.4
18	0.1	3.75	7.2	190	38.8	7.0	9.0
19	0.055	0.5	7.2	190	18.1	2.2	27.2
20	0.055	7	7.2	190	47.2	7.4	23.5
21	0.055	3.75	2.5	190	46.8	2.8	3.1
22	0.055	3.75	12.0	190	35.6	2.5	35.0
23	0.055	3.75	7.2	180	28.7	2.7	53.6
24	0.055	3.75	7.2	200	51.8	8.8	23.6
25	0.055	3.75	7.2	190	43.0	5.2	22.3
26	0.055	3.75	7.2	190	44.6	5.1	19.4
27	0.055	3.75	7.2	190	42.3	5.6	24.6
28	0.055	3.75	7.2	190	50.5	6.9	21.5
29	0.055	3.75	7.2	190	45.0	5.1	22.7
30	0.055	3.75	7.2	190	48.0	5.4	22.2
31	0	3.75	2.5	200	0	0	0.3

5.5 Results and discussion

5.5.1 Model analysis

A central composite design (CCD) under the response surface methodology (RSM) was used to study the response pattern and to determine the optimal conditions required to maximize methyl levulinate production. The methyl levulinate yield (Y_1), levulinic acid yield (Y_2), and residues production (Y_3) compared be compared to the predicted responses of the tested factors catalyst concentration (x_1), reaction time (x_2), biomass concentration (x_3), and temperature (x_4).

The significance of each coefficient of Equation 20 was determined using the Student's t -test and P -value. A large magnitude of t -value and a small P -value show the high significance of the corresponding coefficient (Alam *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2010). A small P -value means that the factor is highly significant (Lee *et al.*, 2010) (Table 15). Table 15 shows that the linear coefficients (x_1) and (x_2) were highly significant according to their P -value when it comes to methyl levulinate and levulinic acid yields, as well as for the production of residues. As an example, the linear coefficient (x_1) for methyl levulinate yield corresponds to the P -value of 0.0001. The quadratic main effects (x_1^2) was also highly significant ($P=0.0009$) for methyl levulinate yield. These results suggest that the catalyst concentration plays a crucial role in the production of methyl levulinate.

For the levulinic acid yield, the linear effect (x_4) and interaction coefficient for catalyst concentration and reaction time (x_1x_2) were highly significant, showing small P -value (0.0009, <0.0001). For the production of residues, the linear coefficient (x_3) was found to be highly significant at a P -value of 0.0009.

The analysis of variance (ANOVA) and the coefficient of determination (R^2) were used to verify the adequacy of the model (Table 16) for the estimation of the response value (Goh *et al.*, 2010). The ANOVA results of the quadratic regression model showed that the model for methyl

levulinate, levulinic acid, and residue production was highly significant due to its low probability value ($P < 0.0001$). The R^2 of the quadratic model for the methyl levulinate, levulinic acid, and residues models were 0.93, 0.92, and 0.90 respectively, and tend to agree between the experimental and predicted values of levulinates yield.

Table 15. Significance of regression coefficient for methyl levulinate yield, levulinic acid yield and residues production for the conversion of softwood bark in methanol using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst.

Coefficients	Methyl levulinate yield				Levulinic acid yield				Residues production			
	Regression	Stand	t	P	Regression	Stand	t	P	Regression	Stand	t	P
	coefficient	error	Value	Value	coefficient	error	Value	Value	coefficient	error	Value	Value
β_0	43.51	2.10	20.71	<0.0001*	5.19	0.43	12.14	<0.0001	23.11	2.58	8.95	<0.0001
β_1	10.67	1.59	6.69	<0.0001*	2.19	0.32	6.75	<0.0001	-14.02	1.96	-7.15	<0.0001
β_2	8.30	1.59	5.21	0.0001	2.27	0.32	6.98	<0.0001	-7.64	1.96	-3.90	0.0014
β_3	-4.01	1.59	-2.52	0.0236	0.27	0.32	0.83	0.4199	8.08	1.96	4.12	0.0009
β_4	3.79	1.59	2.38	0.0310	1.34	0.32	4.11	0.0009	-3.93	1.96	-2.00	0.0635
β_{12}	3.14	1.69	1.86	0.0831	1.95	0.34	5.65	<0.0001	-3.32	2.08	-1.60	0.1313
β_{13}	2.17	1.69	1.28	0.2188	0.60	0.34	1.73	0.1042	-7.43	2.08	-3.57	0.0028
β_{23}	-3.64	1.69	-2.15	0.0480	0.68	0.34	1.98	0.0665	5.44	2.08	2.62	0.0194
β_{14}	-1.24	1.69	-0.74	0.4730	0.57	0.34	1.65	0.1198	1.13	2.08	0.54	0.5943
β_{24}	-1.24	1.69	-0.73	0.4760	0.76	0.34	2.21	0.0429	0.33	2.08	0.16	0.8755
β_{34}	-2.66	1.69	-1.57	0.1366	-0.51	0.34	-1.48	0.1589	1.12	2.08	0.54	0.5984
β_{11}	-17.36	4.20	-4.13	0.0009	-1.33	0.86	-1.55	0.1411	7.09	5.17	1.37	0.1900
β_{22}	-8.82	4.20	-2.10	0.0530	-0.05	0.86	-0.05	0.9578	1.24	5.17	0.24	0.8133
β_{33}	-0.26	4.20	-0.06	0.9520	-2.19	0.86	-2.56	0.0218	-5.06	5.17	-0.98	0.3431
β_{44}	-1.18	4.20	-0.28	0.7833	0.91	0.86	1.06	0.3068	14.49	5.17	2.81	0.0133

Table 16. Analysis of variance (ANOVA) of methyl levulinate and levulinic acid production from softwood bark in methanol using a metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Mode	SS	Df	MS	F-Value	P
<i>Methyl levulinate model</i>					
Regression	9172.18	14	655.15	14.32	<0.0001
Error	686.05	15	45.73		
Total	9858.23	29			
R ²	0.93				
<i>Levulinic acid</i>					
Regression	356.20	14	25.44	13.40	<0.0001*
Error	28.46	15	1.89		
Total	384.67	29			
R ²	0.92				
<i>%Residues</i>					
Regression	9833.308	14	702.37	10.15	<0.0001*
Error	1037.33	15	69.15		
Total	10870.63	29			
R ²	0.90				

SS, sum of squares; Df, degrees of freedom; MS, mean square

5.5.2 Effects of reaction parameters

According to the blank test (Run 31), no levulinates were detected in the absence of a catalyst. The effects of the factors on methyl levulinate yield, levulinic acid yield, and residues production are shown in the response surface plots and the isoresponse curves of the RSM as a function of two variables (Fig. 30-32), according to results presented in Table 15. The response surface methodology (RSM) could represent an efficient statistical technique that can be used to evaluate the effects of the factors for the required response. It also provides the possibility to observe the effects of single variables and their combinations of interactions on the response (Mohammad Fauzi et Saidina Amin, 2013; Noshadi *et al.*, 2012; Wie *et al.*, 2013). According to the analysis of variance, both biomass concentration (x_3) and operating temperature (x_4) are not considered highly significant parameters but can influence methyl levulinate yield in the current domain of investigation.

As shown in Fig. 30a, at a low catalyst concentration, methyl levulinate yield remained low for all tests (between 24 and 32 % of methyl levulinate was produced). However, methyl levulinate yields increased with an increase of catalyst concentration (x_1), and reaction time (x_2) until a maximum value was reached (catalyst concentration of 0.07 mol/L after a 5.7 h reaction time). Increasing catalyst concentration leads to an increase in Lewis acid sites, favoring isomerization of methyl glucoside to methyl fructoside leading to the production of 5-methoxymethylfurfural (MMF) (Chen *et al.*, 2018) and an increase in the reaction rate. Fig.30b shows the interaction between temperature and reaction time on methyl levulinate yield. Lower temperature (<190°C) and low reaction time (<3h) led to a low cellulose conversion, with a maximum 22 % methyl levulinate yield. At higher temperature and a reaction time of 4h, methyl levulinate yield improved up to 54 %. These results suggest that in order to depolymerize and decrystallize the biomass, it is necessary to increase the reaction time and temperature. Levulinates production was improved when the reaction temperature was elevated to 200 °C. At higher temperatures (>200°C) a decrease in levulinates yield was observed due to their degradation and conversion in residues. After reaching optimum catalyst concentration and reaction time (0.06 mol/L, 4h),

methyl levulinate concentration decreased due to the degradation of the products, hence increasing residues production. Similar results depicting the interaction between reaction time and catalyst concentration were reported in previous works, targeting methyl levulinate production using homogeneous catalyst (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a).

The presence of levulinic acid in the methanolysis of biomass is related to the severity of the reaction. It means that at high reaction conditions, water molecules are produced from the hydrolysis of biomass, leading to levulinic acid production. The high concentration of the catalyst could directly be related to the observed LA yields (Peng, Lin, Zhang, *et al.*, 2011). Fig. 31a shows the interaction between the catalyst concentration and the reaction. It was observed that an increase of catalyst concentration (0.1 mol/L) and reaction time (7 h) is proportional to levulinic acid yields, observations that were also made by (Chang *et al.*, 2007). Previous work on the subject (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a) showed that the high concentration of sulfuric acid combined to a longer reaction time could increase levulinic acid yield, although high concentrations of sulfuric acid in such a reactive system could lead to significant corrosion in the reactor. The utilization of a metal salt as catalyst decreases the corrosion inside the reactor, showing that the use of these metal salts could overall decrease the maintenance and investment costs of such a process.

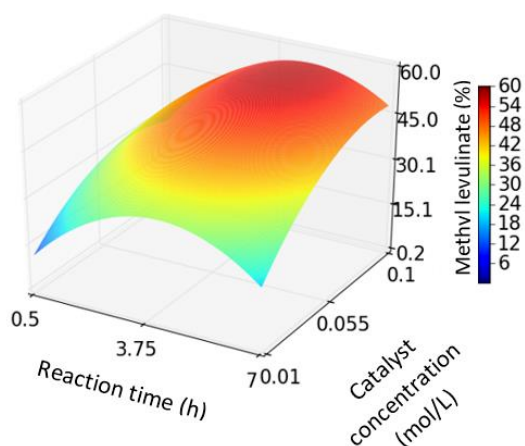
Fig. 31b shows the interaction between temperature and reaction time. There, results show that an increase in catalyst concentration (>0.05 mol / L) and reaction time (> 3 h) seemed to increase the production of levulinic acid. In addition, the interaction between reaction time and catalyst concentration for residues production is shown in Fig. 32. Results suggested that the reaction time plays a fundamental role in the depolymerization of biomass. High catalyst concentrations and longer reaction time could increase the conversion of cellulose into desired products and by-products, decreasing residue production. Lower residue production was obtained using 0.24 mol/L for 7 hours.

According to the central composite design and response surface methodology when it comes to the production of levulinates using a metal salt as catalyst, optimal conditions for achieving maximum methyl levulinate yield could be predicted using the desirable function of the software. The optimal conditions thus involve a catalyst concentration of 0.067 mol / L, 2.5 wt%. of biomass and a reaction time of 5.7 h at 200 °C.

According to the software, estimated values for methyl levulinate, levulinic acid, and the amount of residues were 57 wt%. $\pm$ 11 wt%, 8 wt% $\pm$ 3 wt%, and 10 wt% $\pm$ 6 wt% respectively. To verify the predicted performance of the variables, three validations were performed at optimal conditions. The experimental mean values for methyl levulinate yield, levulinic acid yield, and the amount of residues were 47 wt% $\pm$ 11 wt%, 15 wt% $\pm$ 1 wt%, and 15 wt% $\pm$ 1 wt%. The predicted and real value of levulinates yield were 69 % and 62 % respectively, both based on cellulosic glucose content.

As a result, it is possible to consider that the models developed for this work were reliable in the prediction of the production of methyl levulinate and levulinic acid from bark when using aluminum sulfate as catalyst. These results can be compared to the different work found in literature. Researchers reported a methyl levulinate yield of 64 % from glucose using 0.1 g of metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) at 160 °C for 5 h (Zhou *et al.*, 2014a). In another work, the authors (Tan *et al.*, 2017) reported an ethyl levulinate production also using aluminum sulphate as catalyst. In this case, a yield of ethyl levulinate and levulinic acid of 36 wt% and 6 wt% were obtained respectively using 5 % by weight of cassava as raw material in ethanol at 200 °C for 6 h. Hence, in this case, the total amount of levulinates was 43 wt%.

a)



b)

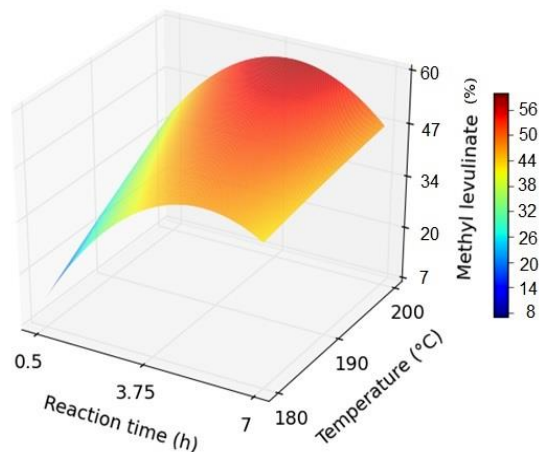
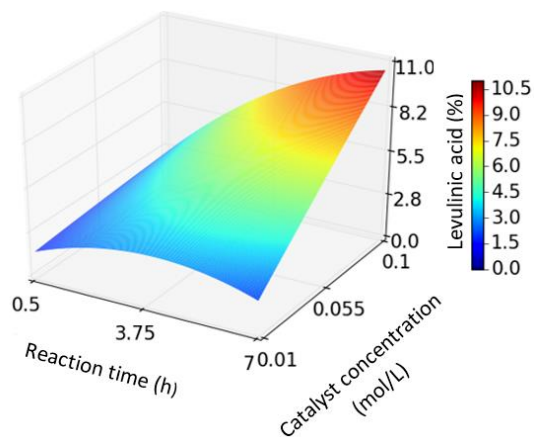


Fig. 30. 3D response surface plots of methyl levulinate yield versus catalyst concentration and reaction time (a) as well as temperature and reaction time (b) obtained from the acid catalyzed treatment of softwood bark using a metal salt as catalyst in methanol

a)



b)

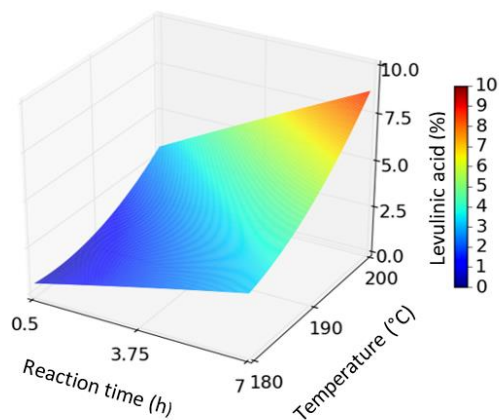


Fig. 31. 3D response surface plots of levulinic acid yield versus catalyst concentration and reaction time (a) as well as temperature and reaction time (b) obtained from the acid catalyzed alcoholysis of softwood bark using a metal salt ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) as catalyst

a)

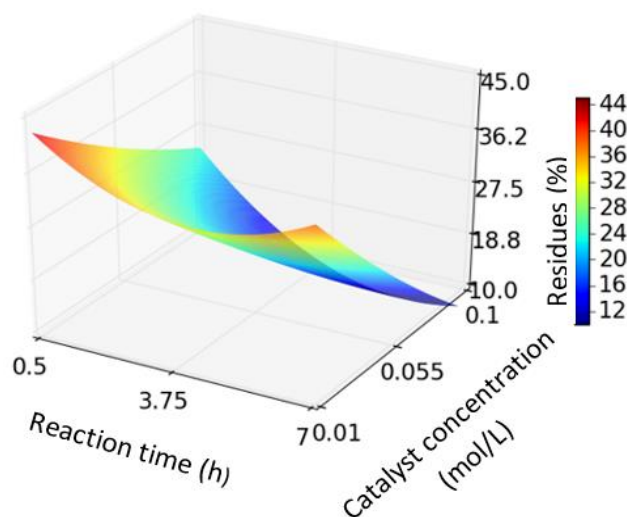


Fig. 32. 3D response surface plots of residue production versus catalyst concentration and reaction time obtained from the acid catalyzed methanolysis of softwood bark using a metal salt as catalyst

Chang *et al.* (2018) converted wheat straw into methyl levulinate using copper sulphate (CuSO_4) as catalyst. The researchers obtained a 42 wt% yield of methyl levulinate (based on the cellulosic glucose content) using 0.64 g of catalyst at 182 °C for 3.3 h. In this case, full levulinate production could not be estimated since levulinic acid production was not reported (Chang *et al.*, 2018).

In this work, the total amount of levulinates generated was of 62 wt% (based on the cellulosic glucose content), which was higher than those reported in literature. These results can be explained by the severe conditions used in the reaction (high temperature and prolonging the reaction time).

In cases where the raw material was biomass, the low production of levulinates could be explained by different factors such as the high concentration of substrate or the low concentration of the catalyst. Since bark and metal salt are not soluble in methanol, mass transfer

limitations could be one of the factors of low efficiency of solid catalyst compared to mineral acids (e.g., H₂SO₄) (Huang *et al.*, 2018). According to literature, large particle sizes of biomass and catalyst could affect mass transport properties, leading to a diffusion control of the reaction. At higher initial cellulose particle sizes, lower reaction rates and conversions of cellulose to levulinates are observed (Vyver *et al.*, 2011). Large catalyst particle sizes could decrease the external active sites, also decreasing the reaction rate (Cirujano *et al.*, 2015). Additional studies will be carried out to investigate the influence of these parameters on this reaction.

In addition, literature has shown a concern over the formation of undesirable dimethyl ether due to intermolecular methanol dehydration, which is catalyzed by acids (such as sulfuric acid). In the current case, the acidity of the system was not as strong as when using strong homogeneous acids and it was observed that the amount of dimethyl ether was reduced of 20 % in comparison to what was observed using homogeneous catalyst (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a).

5.6 Corrosion tests

Previous work on the subject (Martínez Aguilar *et al.*, 2020a) showed that the high concentration of sulfuric acid combined with a longer reaction time could increase levulinic acid yield, although high concentrations of sulfuric acid in such a reactive system could lead to significant corrosion in the reactor. Corrosion tests were performed by the weight loss method at 200 °C for 5.7 h on a cylindrical MONEL recipient with diameter and length of 60 and 90 mm respectively, using sulfuric acid and aluminum sulfate at 0.07 mol/L. The corrosion rate of metal was calculated using the following equation:

$$MPY = \frac{3449 * W}{DA t} \quad \text{Equation 21}$$

Where: W is the weight loss (mg), D is the metal density (g/cm^3), A is the area of the sample (cm^2) and t is the time of exposure of the metal sample (h). Corrosion rate of H_2SO_4 solution (0.07 mol/L) was up to 49.4 mpy. In the present work, the use of aluminum sulfate (as catalyst) not only allowed the production of levulinates, but also showed that equipment corrosion was mild (at 16.55 mpy) which was 67 % less than H_2SO_4 solution. The use of metal salts to produce levulinates from biomass could reduce production costs on a larger scale.

5.7 Catalyst recovery and catalyst efficiency

To evaluate catalyst recovery, three reactions were performed (see Fig.33) which were carried out at the optimal reaction conditions generated from the experimental design (catalyst concentration 0.07 mol / L, biomass concentration 2.5 wt%, 5.7 h at 200 °C).

Results showed that the yields of levulinates were reduced by 55 % for the second reaction and 30 % for the third reaction. One hypothesis to explain such observations would be that the degree of aggregation of Al^{3+} could be affected by the increase in temperature, hence resulting in a decrease in both Lewis and Brønsted acids availability in the mixture (Tan *et al.*, 2017). To improve the recyclability of the catalyst, additional experiments were performed at low temperature (180 °C) to improve the recyclability of the metal salt. After recycling twice, the yield of levulinates decreased from 53 % to 49 %. Despite this situation, the metal salt catalyst may have better economic effectiveness in lignocellulosic biomass conversion in methanol.

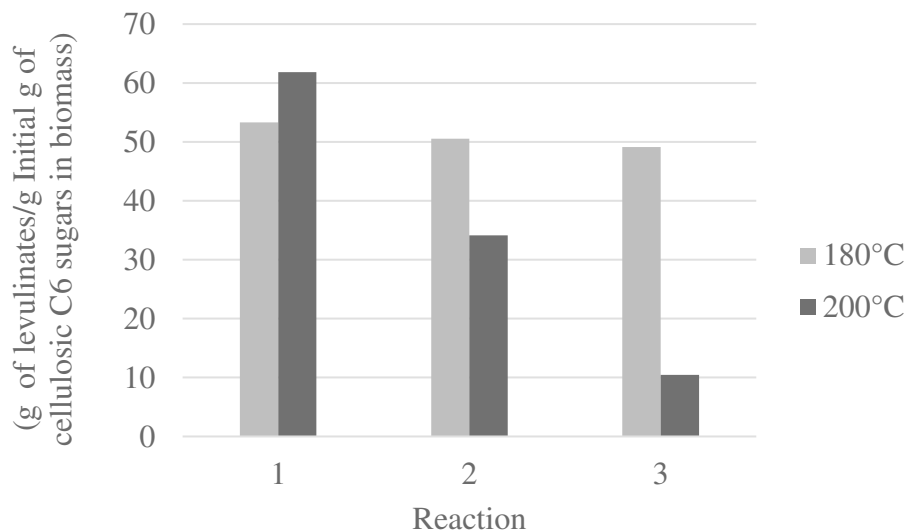


Fig.33. Recyclability of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ for methyl levulinate and levulinic acid production. Reaction conditions: catalyst concentration 0.07 mol/L, biomass concentration 2.5 %, 5.7 h at 180 °C and 200 °C.

5.8 Conclusion

The use of lignocellulosic biomass (softwood bark) for the production of levulinates through catalytic alcoholysis in methanol using aluminum sulfate as catalyst could be beneficial for the technically and economically feasible production of levulinates. From the optimization approach developed in this work, levulinates were generated at 62 % (based on cellulosic glucose content) when using $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at 200°C and for 6 h. These yields, which are among the highest reported in literature, could, if combined with the use of softwood bark (very cheap biomass), represent a potentially suitable approach for the large-scale production of levulinates with potential applications as fuel additive and chemicals. The use of aluminum sulfate decreased corrosion into the reactor, which could decrease production costs on a larger scale. In addition, this research could be a key step for a kinetic model and can contribute to the development of an industrial technology.

As general conclusions, all factors have played a possible role in the yield of levulinates. Levulinates production was 78% using cellulose and sulfuric acid and 50% with bark and aluminum sulfate. The recovery of the catalyst was done and a reduction in the corrosion of the equipment was observed using the metal salt.

5.9 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support of MITACS (Grant number ITO3931) and for the grant to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Grant number EGP 487206-15). Further acknowledgements goes to Sophie Beauchemin, Maxime Lessard and the analytical laboratory from Biomass Technology Laboratory for their valuable support for analyzing all the samples included in this work.

5.10 Funding

This study was funded by MITACS and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

6. Hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs à base de cuivre.

6.1 Abstract

In this work, copper-based catalysts were used for the hydrolysis of methyl levulinate (ML) to levulinic acid (LA). The catalysts were prepared by impregnation of an aqueous solution of copper nitrate on different supports of two commercial alumina-based supports and hydroxyapatite. Catalyst were tested varying the temperature between 100 and 150 °C and the reaction time between 0 and 5 h. From the different catalyst tested, the 10 wt% CuO/Pural-MG30 supported catalyst was found to be the most active in this reaction leading to a ML conversion up to 94 % and LA selectivity up to 96 % at 150 °C. The copper-based catalysts were prepared using incipient wetness impregnation method and characterized by BET, TPD, XRD, SEM and TEM analysis.

6.2 Introduction

The production of levulinic acid (LA) has been abundantly reported throughout the years in the literature. It is a short-chain fatty acid that can be used as a platform molecule to produce value-added compounds such as methyl tetrahydrofuran (MTHF), diphenolic acid (DPA), and δ -amino levulinic acid. The latters can be used as solvent, polymer, and herbicide respectively. LA has also shown potential applications as a fragrance, for flavoring, as a medicine or as a

component in biodiesel formulation (Joshi *et al.*, 2011; Lomba *et al.*, 2013a). LA market is expected to reach 500 kt per year by 2020 in the commodity chemical markets. Furthermore, the market revenue is estimated to reach \$19.7 million (« Products | GFBiochemicals », s.d.). One of the most important features of this compound is that it can be produced from the dehydration of carbohydrates, even cellulosic biomass, using homogeneous acid catalysts such as mineral acids (HCl, H₂SO₄, etc.) and heterogeneous acid catalysts such as sulfated metal oxides, heteropolyacids, etc. (Lomba *et al.*, 2013a). LA can also be produced by the hydrolysis of furfuryl alcohol or methyl levulinate (ML) (Khusnutdinov *et al.*, 2007; Mellmer *et al.*, 2015). ML is an important platform molecule that can be obtained from lignocellulosic feedstock through different approaches as recently reviewed by (Filiciotto *et al.*, 2018). The ester and the carbonyl group in the ML enable its use as substrate for various kinds of reactions in organic chemistry (Olson *et al.*, 2001).

Considering the growing interest for these compounds, the aim of this work is to perform the hydrolysis of ML obtained directly from cellulose to produce LA while minimizing secondary products. To the best of our knowledge, hydrolysis of ML to LA using heterogeneous catalysts has not been thoroughly investigated.

Esters hydrolysis can be induced in the presence of homogeneous catalysts as acids or bases, but these catalysts tend to be very soluble in water making their recovery rather complex (Helwani *et al.*, 2009). The use of heterogeneous catalysts in this type of reactions could provide an easier and potentially cheaper separation and reuse opportunity for the catalyst (Nador *et al.*, 2013).

The catalytic hydrolysis of ML into LA was here investigated for the first time over copper-based catalysts. Three supports with different acidities were used as catalysts support: Pural-MG30, hydroxyapatite (HAP, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) and alumina (γ-Al₂O₃). Alumina (γ-Al₂O₃) is a well-known acid support and has been reported for many reactions as well as being commonly used at industrial scale (Antonyraj *et al.*, 2013; Wainwright et Trimm, 1995). Pural-MG30 is a spinel

composed of Al_2O_3 (70 wt%) and MgO (30 wt%) and has a higher basicity than alumina (Hayashi *et al.*, 1981; Wainwright et Trimm, 1995). Hydroxyapatite (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) is a phosphate support with controllable acid-basic properties. It has good thermal stability and can allow substitution of cations and anions in its crystal lattice. Such property can be valuable for catalyst supports since it provides an easy incorporation of the active phase into support surface and could enhance the metal-support interaction (Laurencin *et al.*, 2011; Phan *et al.*, 2018).

6.3 Experimental

Two commercial alumina-based supports, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pural-MG30 (70 wt% Al_2O_3 /30 wt% MgO)-purchased from Sasol, as well as hydroxyapatite (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ provided by PRAYON) were used as support for catalysts preparation. The supports were impregnated with a copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ from Fisher Scientific) solution by the conventional incipient wetness impregnation method. The mixtures were then dried and calcined at 450 °C for 3 h. The theoretical copper oxide content was fixed at 10 wt% and the catalysts were named 10 wt% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 10 wt% CuO/HAP and 10 wt% $\text{CuO}/\text{Pural-MG30}$.

The Brunauer-Emmett-Teller surface areas (S_{BET}) of supports and supported catalysts were obtained by N_2 adsorption isotherm using a Micromeritics 3 Flex analyser (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) at 77 K.

The basicity and acidity of the catalysts were determined by carbon dioxide temperature-programmed desorption ($\text{CO}_2\text{-TPD}$) and ammonia temperature-programmed desorption ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) respectively. The experiments were carried out on a Micromeritics AutoChem 2920 Analyzer equipped with a thermal conductivity detector (TCD). For each analysis, 100 mg of the sample was pretreated at 25 °C under helium flow for 10 min and then it was heated at 400 °C (5 °C/min) for 120 min to clean the catalysts surface. The sample was then cooled down to 100 °C (20 °C/min)

and saturated with 5 % CO₂/N₂ (for CO₂-TPD) or 5 % NH₃/He (for NH₃/TPD) between 20 and 90 min. Afterwards, the sample was heated to 400 °C (10 °C/min) to liberate adsorbed CO₂ or NH₃ molecules. The quantity of CO₂ and NH₃ desorbed allows calculating the density of basic and acid sites, respectively.

X-ray diffraction (XRD) characterization was carried out using a Philips Panalytical X'pert Pro MPD diffractometer equipped with a copper radiation source (K_{α} =1.543 Å). The scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) that was coupled with energy dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX and TEM-EDX) were performed using a Philips XL30 ESEM-FEG and a HITACHI H-7500 instrument respectively.

The hydrolysis reactions were carried out in a stirred batch reactor (TOP INDUSTRIE L3 Top 60 Series 1988) with an operating volume of 237 mL. In the first stage of this work, the reaction was carried out at 150 °C to compare the performance of the different copper catalysts. In the second step, the reaction was carried out with the best supported catalyst at different temperatures varying between 100 and 150 °C. For each reaction, a solution was prepared by adding 2 mL ML (purity ≥98 %) to a 0.2 mol/L phosphate buffer until reaching a 100 mL total volume. The catalyst was added to the solution at a 1:1 ML:catalyst mass ratio. The reactor was then closed and purged with N₂. Then, it was heated to induce the ML hydrolysis reaction. The influence of the reaction time was also assessed by varying the reaction time from 0.5 h to 5 h. During the reaction, samples were periodically withdrawn for analysis. At the end of the reaction, the mixture was filtered and analyzed by GC-MS (Shimadzu, GCMS TQ 8030). The ML conversion and LA selectivity were calculated as follows:

ML conversion (%)

$$= \frac{\text{Initial amount of ML (mol)} - \text{Final amount of ML (mol)}}{\text{Initial amount of ML (mol)}} \quad \text{Equation 22}$$

* 100%

$$\text{LA selectivity (\%)} = \frac{\text{Final amount of LA (mol)}}{\text{Converted amount of ML (mol)}} * 100\% \quad \text{Equation 23}$$

6.4 Results and discussion

6.4.1 Catalyst characterization

- BET results

The specific surface area (S_{BET}) of the supports and the supported catalysts are shown in the Table 17. Both the alumina-based supports had high S_{BET} of 192-202 m^2/g . The deposition of copper species on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ support caused the decrease in the surface area from 202 to 187 m^2/g . Similar results were obtained by (Hu *et al.*, 2001). For 10 wt%CuO/HAP, a decrease in the surface area from 61 to 50 m^2/g was observed. For 10 wt% CuO/Pural MG30 catalysts, the surface area decreased from 250 to 192 m^2/g .

Table 17. BET areas for supported catalysts and supports

Samples	S_{BET} (m^2/g)
Alumina	202
HAP	61
Pural-MG30	250
10 wt% CuO/$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	187
10 wt% CuO/HAP	50
10 wt% CuO/Pural -MG30	192

- Temperature programmed desorption (TPD)

CO₂-TPD was performed to evaluate the density and the strength of basic sites of the supports and the supported catalysts. The strength of the sites is classified by the temperature of desorption and the density of basic sites was calculated by the area under each curve. Therefore, there are weak (T_D below 200 °C), medium (T_D between 200 and 300 °C) and strong basic sites (T_D over 300 °C) (Rego de Vasconcelos *et al.*, 2018). Information obtained from CO₂ desorbed over 600 °C was not considered due to structural transformations could occur on the supported catalysts (Aramendía *et al.*, 2004). According to the Fig.34, the catalyst 10 wt% CuO/Pural-MG30 showed an intense peak between 100 and 250 °C, a peak between 250 and 350 °C and another big peak at 548 °C. The desorption peaks of this material covered a large range of temperature, which indicated the presence of medium and strong basic sites. 10 wt% CuO/HAP also showed medium basic sites at 245 °C. On the other hand, 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ showed the presence of both weak and strong basic sites with peaks of desorption at 169 °C and 380 °C respectively. From the data, the order of the amount of basic sites for each catalyst according to the CO₂ desorbed at $T_D < 600$ °C, is the following : 10 wt% CuO/HAP < 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ < 10 wt% CuO/Pural-MG30.

Fig.35 shows the temperature programmed desorption profiles of chemisorbed ammonia (NH₃-TPD) from 10 wt% CuO/Pural-MG30, 10 wt% CuO/HAP and 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃. This allows analyzing the strength and the density of acid sites. According to Sasidharan *et al.* (1998) NH₃ desorption could be distinguished into three categories: α peak below to 150 °C, β peak within 150-250 °C and γ peak within 250-450 °C (Sasidharan *et al.*, 1998). The α peak is attributed to the desorption of strongly physisorbed and chemisorbed NH₃. The β peak is due to NH₃ desorption from defect sites, cations and weak Brönsted and Lewis acid sites. The γ peak is assigned to NH₃ desorption from Brönsted acid sites. Thus, for 10 wt% CuO/HAP catalyst, β peak appeared 215 °C. For both 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ and 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalysts, β and γ peaks could be observed at around 200 and 350 °C, respectively.

The comparison of the NH₃-TPD signals shows the following increasing order of acidity: 10 wt% CuO/HAP < 10 wt% CuO/Pural-MG30 < 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃. Particularly, 10 wt% CuO/ γ -

Al_2O_3 catalyst mostly contained Brønsted acid sites (strong acidity). The addition of MgO to Al_2O_3 in the case of 10 wt% CuO/Pural-MG30 led to a decrease of these Brønsted acid sites.

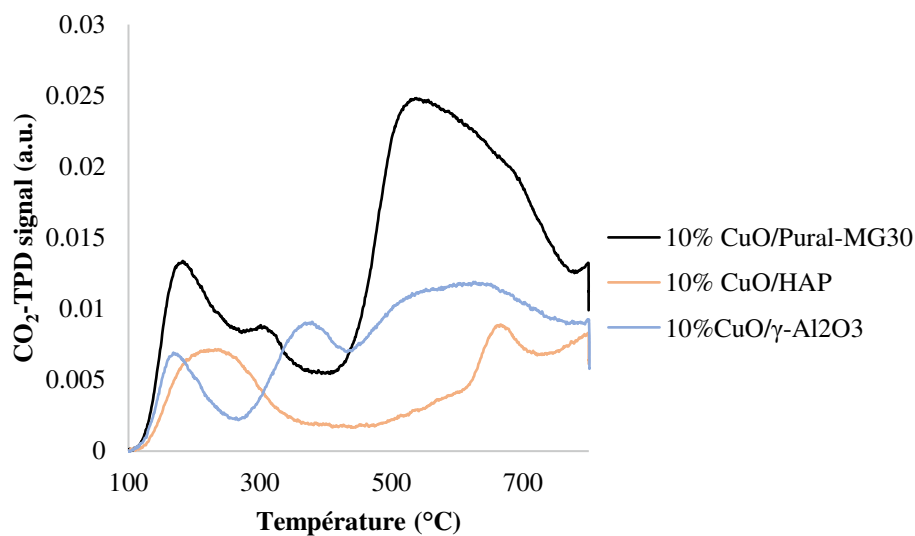


Fig.34. CO₂-TPD of the supported catalysts

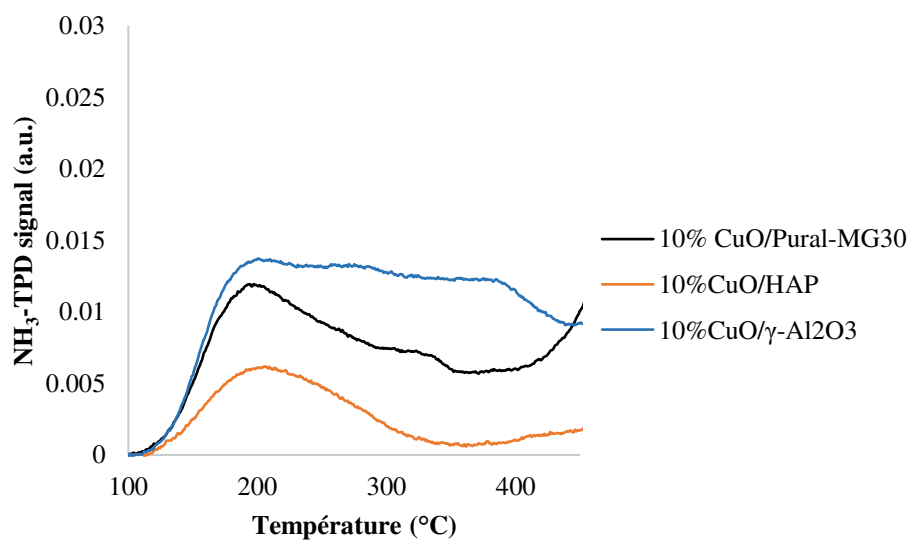


Fig.35. NH₃-TPD of the supported catalysts

- XRD results

Fig.36 shows the X-ray diffraction patterns of the initial supports as compared to the prepared catalysts. In Fig.36a and Fig.36b, characteristic peaks of Al_2O_3 at 38, 46, 62 and 67° could be clearly observed. On the other hand, no copper-containing phase was observed, despite the high copper content (10 wt%) on the support. According to (Strohmeier *et al.*, 1985) $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts containing <10 wt% lead to well-dispersed Cu^{2+} species that interact with the support and contain phases in such a way that it cannot be detected by XRD.

The XRD pattern of Pural-MG30 shows the principal characteristic peaks of Al_2O_3 at 35, 39, 47 and 49° and MgO at 62 and 65° (Fig.36c and Fig.36d). The corresponding catalyst prepared from this support, 10 wt% $\text{CuO}/\text{Pural-MG30}$, exhibited characteristic diffraction peaks of CuO at 33, 36, 39, 49, 54, 63, 73, 75°, which was as later confirmed by microscopy analysis. On Fig.36e and Fig.36f, the characteristic diffraction peaks of hydroxyapatite of the initial support HAP were also observed. Characteristic peaks of CuO were also identified for the 10 wt% CuO/HAP catalyst (Fig.36e)

- SEM and TEM results

Fig.37 presents SEM images of the supported catalysts. No copper-containing particles were detected on the surface of 10 wt% $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and 10 wt% $\text{Cu}/\text{Pural-MG30}$ catalysts (Fig.37b and Fig.37d). It might be related to the distribution of copper-containing particles inside and on the support surface under highly-dispersed form. It might be also due to the formation of new copper-aluminum containing compounds (i.e. spinel of CuAl_2O_4) on the surface of alumina particles (Strohmeier *et al.*, 1985). On the other hand, copper-based particles were clearly observed on the support surface of 10 wt% CuO/HAP (Fig.37f). The size of these particles was estimated up to around 1 μm .

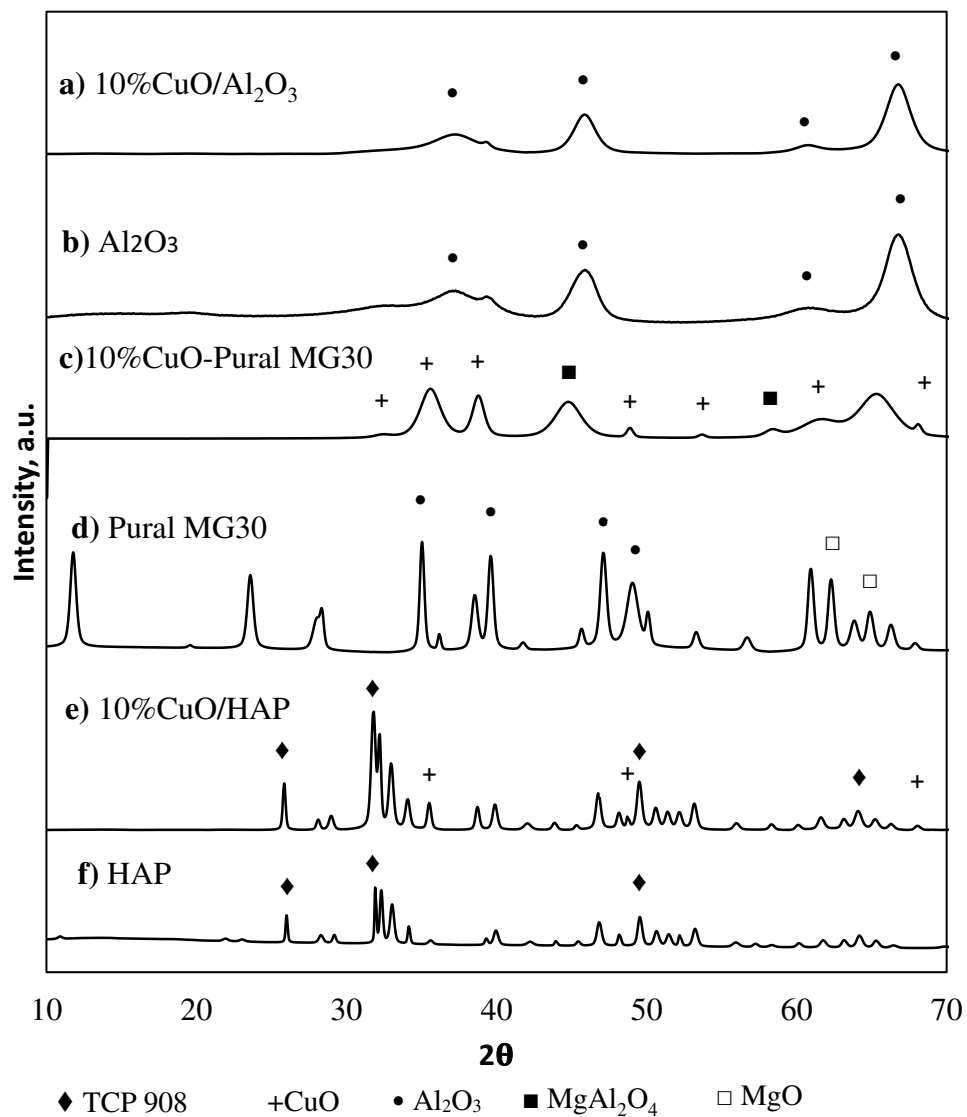


Fig.36. Superposed XRD patterns for the 10 wt% CuO/ γ - Al_2O_3 catalyst (a); alumina support (b); 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalyst (c); Pural-MG30 support (d); 10 wt% CuO/HAP catalyst (e) and HAP support (f).

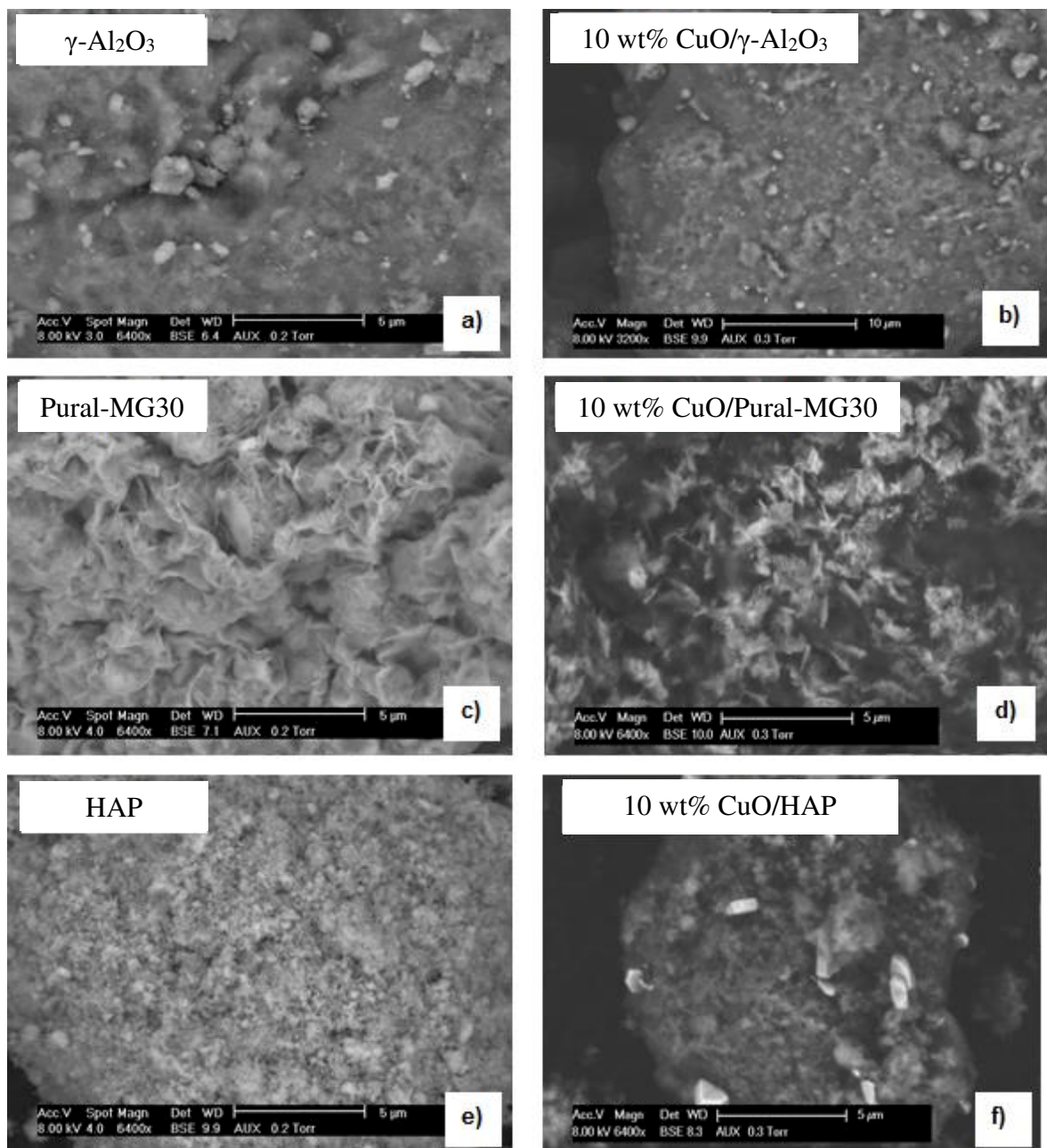


Fig.37. SEM analysis of the initial supports and the supported catalysts.

TEM analysis was also performed on all catalysts (Fig.38). For 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ and 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalysts (Fig.38a and Fig.38c), highly-dispersed copper-containing particles (particles size below 2 nm) were observed. Some agglomerates of these nanoparticles could also be observed. Fig.38b shows the TEM images of 10 wt% CuO/HAP. It was difficult to observe

copper-based particles on HAP surface. The boundary between copper-based particles and the support was not clear. However, the TEM-EDX analysis (EDX results not shown) allowed detecting the presence of copper particles on the HAP surface. According to (López-Suárez *et al.*, 2008) increasing the copper loading can block the support surface, increasing the particle size of copper and decreasing the copper dispersion.

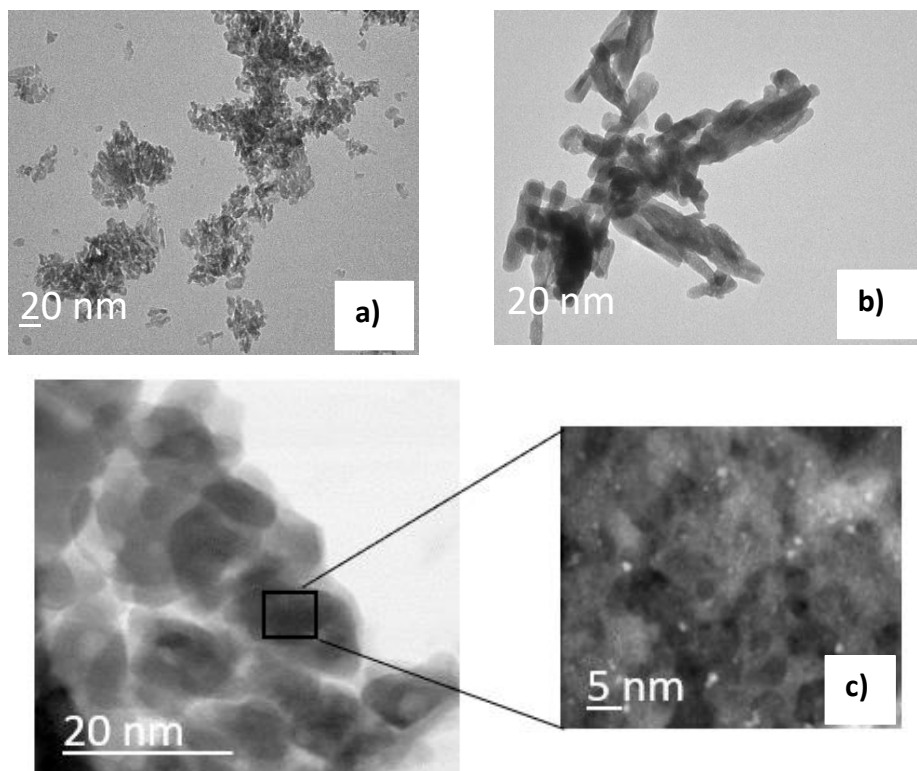


Fig.38. Transmission electron microscopy analysis for a) 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃, b) 10 wt% CuO/HAP, c) 10 wt% CuO / Pural-MG30.

6.4.2 Levulinic acid production

Preliminary experiments were performed to select the best supported catalyst to produce LA from ML. Fig.39 shows the conversion of ML at 150 °C. The blank test (without catalyst) showed that a ML conversion of 32 wt% could be achieved after 5 h. Using copper catalysts allowed

strongly to increase ML conversion. ML conversion reached 94 wt% with the 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalyst (at 5 h), followed by 71 wt% with 10 wt% CuO/ γ -Al₂O₃ with a reaction time of 1.6 h and 50 wt% with 10 wt% CuO/HAP (at 5 h).

The highest conversion of ML using 10 wt% CuO/Pural-MG30 could be related to the high dispersion form of the active phase on the support surface and the presence medium and strong basic sites of this catalyst. The basic sites can be associated to the presence of magnesium oxide (MgO) in the support. Basic sites are well known to induce ester hydrolysis (Compton *et al.*, 1972). Also, MgO is a good basic adsorbent and can increase the adsorption of the reactants on the catalysts surface including on the active sites where the reaction could take place (Nagappa et Chandrappa, 2007).

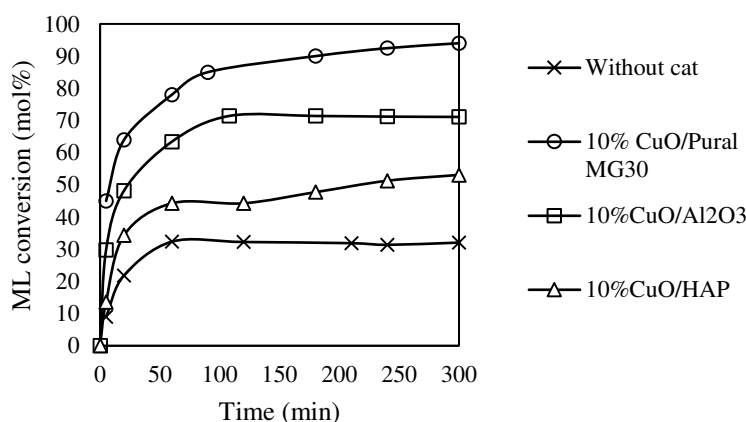


Fig.39. ML conversion as a function of reaction time at 150 °C and 500 rpm.

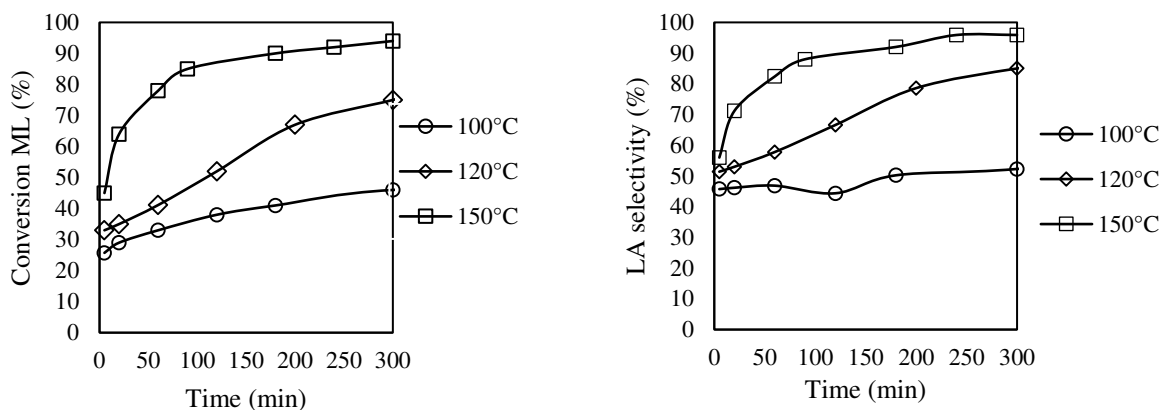


Fig.40. ML conversion (a) and LA yield (b) using the 10 wt% CuO/Pural-MG30 catalyst at different temperatures (100, 120, 150 °C) and 500 rpm.

From the results in Fig.39, the 10 wt% CuO/Pural-MG30 was chosen for the ML hydrolysis at different temperatures and the results are presented in Fig.40. As expected, the ML conversion increased with temperature and reaction time. According to the Fig.40, the ML conversion was 94 wt% and the LA selectivity reached 96 wt% at 150 °C for 5h. These results seemed promising for a possible production of LA from ML using copper based catalyst. To the best of our knowledge, this is the first time the direct hydrolysis of ML into LA over a heterogeneous catalyst is reported. In the literature, a similar work reported by Long W. *et al.* (2011) could be found, in which they investigated the hydrolysis of an ester (ethyl lactate) using a heterogeneous polymer brush catalyst at low temperature (60 °C). The maximum conversion of ethyl lactate obtained was 80 wt% and the product yield was 70 wt% after 25 h (Long et Jones, 2011).

6.5 Conclusion

In this article, for the first time, different copper-based catalysts were developed for the hydrolysis of ML to LA. Catalysts containing 10 wt% of CuO were produced using the conventional incipient wetness impregnation method. The catalyst prepared from a spinel of MgAl_2O_4 was found to be the most efficient for this reaction. High ML conversion (up to 94 wt%) and high

selectivity into LA (up to 96 wt%) were obtained when operating with this catalyst at moderate temperature (150 °C) and reasonable reaction time (5 h) in a batch reactor. The catalytic performance seemed to be strongly dependent on the dispersion of the active phase and the presence of medium and strong basic sites of the supported catalyst. Further works will be focused in the study of the density of acidic and basic sites of the copper based catalyst at higher temperature (e.g. 800 °C). Possible applications in the energy industry of these catalysts will be studied as well.

6.6 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support to MITACS (Grant number ITO3931) and for the grant to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Grant number EGP 487206-15). Further acknowledgements to Nathalie Lyczko, Christine Rolland, Jean-Marie Sabathier from RAPSODEE Research Center and Charles Bertrand of University of Sherbrooke for their technical help.

7. Conversion de la biomasse lignocellulosique en biocarburant

7.1 Avant-propos

Ce chapitre est la reprise d'un article publié dans International Journal of Energy Production and Management ayant pour référence :

Maricelly Martinez, Xavier Duret, Doan Pham Minh, Ange Nzihou & Jean-Michel Lavoie, Conversion of lignocellulosic biomass in biobutanol by a NOVEL thermal process, International Journal of Energy Production and Management, 2019, vol. 4, No. 4, P. 298-310. DOI : 10.2495/EQ-V4-N4-298-310

Contribution au document :

Cet article montre la possibilité de produire du butanol à partir de biomasse lignocellulosique par un nouveau procédé thermochimique. Une telle approche pourrait constituer un possible moyen de réduire les problèmes classiques de production de 2-butanol en contribuant à la mise en œuvre d'un processus de production à faible coût pour un biocarburant de deuxième génération. Cette étude peut avoir un impact important dans le domaine de la bioraffinerie. La recherche est effectuée en utilisant les concepts d'ingénierie et analysée statistiquement pour déterminer l'effet des facteurs sur les variables considérées.

Résumé en français :

Cet article vise à démontrer la possibilité de produire du butanol à partir de biomasse lignocellulosique par un nouveau procédé thermochimique. La production de biobutanol a été réalisée à l'aide de différentes matières premières lignocellulosiques selon un processus en 3 étapes: tout d'abord, la biomasse lignocellulosique entière est hydrolysée sous un catalyseur acide pour produire des lévulines, puis une décarboxylation pour produire du 2-butanone qui est ensuite réduit pour la production du 2-butanol. Les conditions expérimentales pour les deux premières étapes du processus ont été optimisées à l'aide de la méthodologie de la surface de réponse (RSM). Cette approche pourrait représenter une opportunité pour la production économique de butanol de deuxième génération sans devoir passer par la voie biotechnologique classique exigeant un prétraitement de la biomasse avant du processus de fermentation.

Keywords: Biomasse lignocellulosique, lévulines, catalyseur homogène, catalyseur solide, pyrolyse, produits chimiques plateforme, butanol, biocarburant.

7.2 Conversion of lignocellulosic biomass in biobutanol by a novel thermal process

7.2.1 Abstract

This work aims at demonstrating the possibility of producing 2-butanol from lignocellulosic biomass through a new thermochemical approach. The production of biobutanol was carried out using different lignocellulosic feedstock through a 3-step process: first the whole lignocellulosic biomass is hydrolyzed under acid catalyst to produce levulinates, then the levulinates go through decarboxylation to produce 2-butanone which is, in a final step, reduced to producing 2-butanol. The experimental conditions for the first two steps of the process were optimized using the response surface methodology (RSM). The latter could represent an opportunity for the production of economical second-generation butanol without having to go through the classical pathway requiring the production of sugar prior to microbial conversion.

Keywords: Lignocellulosic biomass, levulinates, homogeneous and heterogeneous catalyst, pyrolysis, platform chemicals, 2-butanol, biofuel.

7.3 Introduction

The global dependency towards petroleum-based fuels has a significant impact on the global production of carbon dioxide, which is often related to climate change. For decades, scientists, politicians and citizens in many countries have been working to explore the possibility or relying on renewable sources of energy including the production of alternative fuels and chemicals from renewable carbon sources such as biomass (Steinfeld, 2006a).

The most common alternative fuels actually under investigation and/or production includes bioethanol, biodiesel, hydrogen, liquefied petroleum gas, biogas, etc. Recently, ethanol has been widely used as an additive to gasoline in spark-ignition engines as well as in diesel engines (Bayraktar, 2005). This alcohol has a high-octane number, improves anti-knock characteristics and, depending on how it is made, can significantly reduce greenhouse gas emissions (Anderson *et al.*, 2012).

In recent years, biobutanol has also gained significant attention in the biofuel community since some of its physical and chemical properties (as fuel) are superior to ethanol, such as its energy value and octane numbers. Butanol can substitute ethanol in gasoline with an overall positive impact on the fuel's energy value. The current world demand for butanol exceeds 1.2 billion gallons per year, a market valued at more than \$ 6 billion USD, growing at a rate of 3 % per year, and expected to reach \$ 9.9 billion USD by 2020 (Pereira *et al.*, 2015).

At this point, the production of 2-butanol is essentially made by chemical synthesis. The alternative production process involves the catalytic condensation of ethanol to produce butanol following hydration of n-butene (Ndou *et al.*, 2003). This process uses methods that are generally expensive and not environmentally friendly. 2-butanol can also be obtained from acetolactate and acetoin using certain strains of *Lactobacillus* (Paul, 2013). Unfortunately, the use of this process has been diminished due to low yields, expensive recovery phase and high costs of fermentation substrates.

In order to increase the impact of biobutanol as fuel substitute, the raw material must be widely available and obtained at low cost. Therefore, processes involving the use of cheap biomass (such as lignocellulosic biomass) could increase economic efficiency. In Canada, the lumbering industry produces large volumes of residues (such as bark, sawdust, tree tops, etc.). The price of lignocellulosic residues from the forest sector ranges below \$5 per ton for bark and starts at \$40 per ton for wood chips. Residual forest biomass hence represents a good opportunity

to produce platform molecules and fuel additives that could increase the economic viability of these processes (Canada, 2013).

This work aims to demonstrate the possibility of producing 2-butanol from lignocellulosic biomass through a novel thermochemical route. The production of biobutanol will be carried out using lignocellulosic cellulose in three steps of which the first involves the hydrolysis of the cellulosic part of lignocellulosic biomass for the production of levulinates. Levulinates are then decarboxylated to produce 2-butanone, which is then reduced to obtaining 2-butanol (Fig.41). Such approach could be a possible way to reduce the conventional problems of 2-butanol production while contributing to the implementation of low-cost production process for a potential second-generation biofuel.

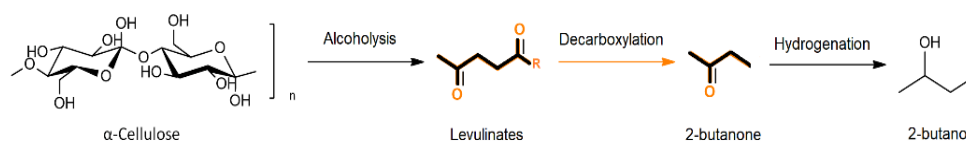


Fig.41. General mechanism of 2-butanol production reactions

7.4 Biobutanol process

2-butanol or sec-butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) is a straight-chain alcohol, where the hydroxyl group is bonded on one of the two secondary carbons. This chemical is used as an intermediate substance in the chemical synthesis of several products and as solvent for a variety of chemicals in industry such as for the production of textiles, pharmaceutical as well as in the energy industry.

Compared to ethanol, 2-butanol has less affinity for water as well as being less corrosive, less volatile, and less flammable. Butanol is more soluble in diesel and gasoline (without the use of co-solvents). In addition, the low vapour pressure of butanol allows its use in existing gasoline

transmission pipelines without significant adaptation. Another advantage of butanol over ethanol is that butanol is less anhydrous which reduces the risk of water contamination by fuel (Dernotte *et al.*, 2010).

The volume energy content of butanol (29.2 MJ / L) is 30 % higher than that of ethanol (21.2 MJ / L) and 10 % lower than that of gasoline (32.5 MJ / L). On the other hand, the butanol research octane (this value describes the behavior of the fuel in the engine at lower temperatures and speeds) number is significantly closer to gasoline, which to a certain point indicates some similar fuel properties. A comparison of the properties of butanol with those of ethanol and gasoline is presented in (Table 18).

Traditionally, 2-butanol was produced by hydrating n-butene with water in the presence of sulfuric acid as a catalyst (Xu *et al.*, 2013). However, this process has been eliminated due to some serious disadvantages such as corrosion, which often induced excessive investment in CAPEX. For the hydration part of the process, many homogeneous and heterogeneous catalysts have been reported to be efficient over the years such as heteropolyacids, resins as well as molecular sieves. Although significant progress has been made, many disadvantages remain regarding this approach, such as its high-energy consumption, the short catalyst life and the overall low n-butene conversion (<10 %). Therefore, the development of an efficient, stable and environmentally friendly process for the production of 2-butanol is relevant in the actual context.

Table 18. Properties for combustion of 2-butanol as compared to ethanol and gasoline
(Rakopoulos et al., 2011) (Rice et al., 1991).

Property	Butanol	Ethanol	Gasoline
Chemical formula	C ₄ H ₉ OH	C ₂ H ₅ OH	H, C ₄ -C ₁₂
Heat of combustion (MJ/L)	29.2	21.2	29.2
Research octane number	101	129	91-99
Motor octane number	32	102	81-89

The process that will be reviewed in this manuscript involves three basic steps to produce 2-butanol from a whole array of lignocellulosic feedstock using a novel thermochemical approach:

- Step 1: Levulinates production from lignocellulosic biomass.
- Step 2: Conversion of methyl levulinate to 2-butanone.
- Step 3: 2-Butanone hydrogenation for biobutanol production.

A preliminary flow diagram of reagents and products envisioned for the 2-butanol production is presented in Fig.42.

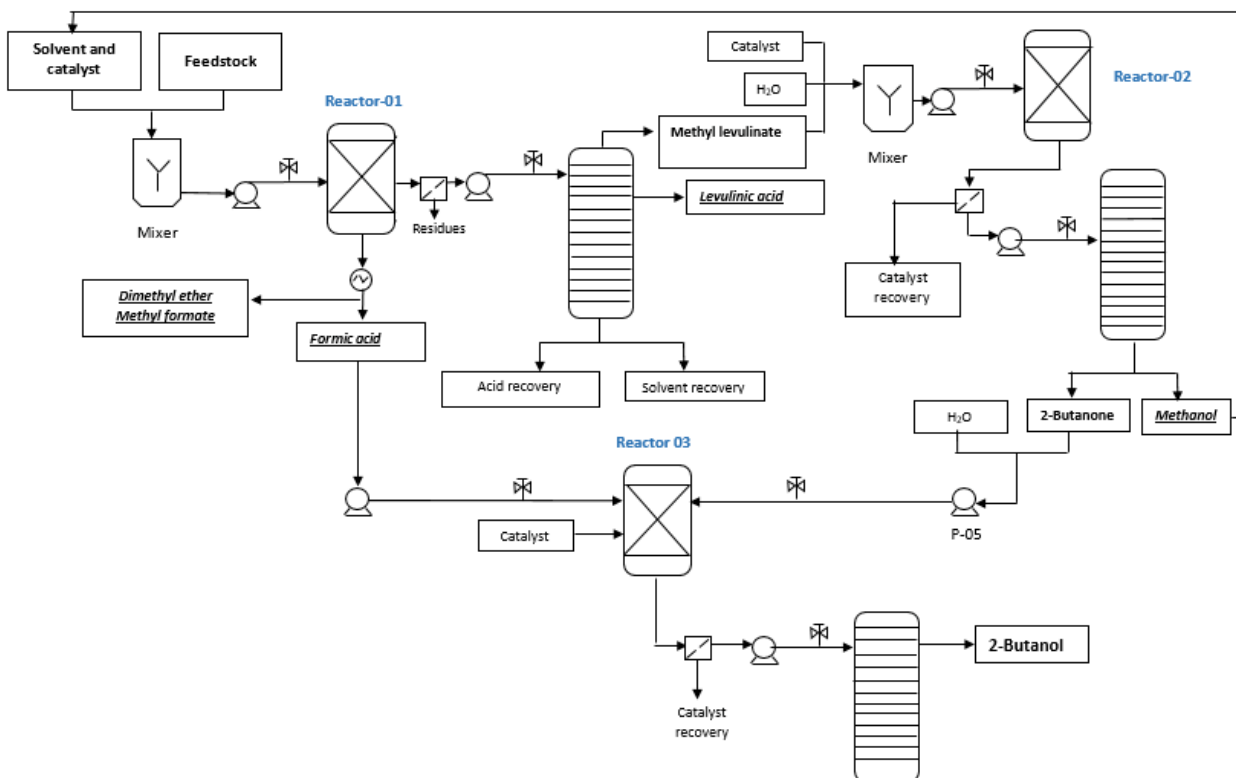


Fig.42. Suggested pathway for the production of 2-butanol from lignocellulosic biomass using the three step process presented in this work.

In the first step of the suggested pathway for the production of 2-butanol (Fig.42), the biomass, the solvent and the catalyst are mixed and introduced into the reactor 01, which lead to convert the most part of the biomass into levulinates. At the end of the reaction, the levulinates are separated from the byproducts (which consist of humins, formic acid, ethers and esters formate), the catalyst and the solvent by filtration and distillation. The second reactor is fed with the levulinates purified in the first stage. This stage represents a challenge due to the low 2-butanone yield obtained in the preliminary results. The use of different techniques of decarboxylation has been improving such as the use of catalysts or the pyrolysis of levulinates. At the end of the reaction, 2-butanone is purified and injected into the third reactor. The reaction is carried out with heterogeneous catalysts of Ru/C or Pd/C at moderate temperatures (50-100 °C) with two different solvents (water and ethanol). The first opportunity considered for biobutanol

process is related to the possibility to recover the formic acid produce in the alcoholysis of lignocellulosic biomass. Formic acid can be used as hydrogen donor in the hydrogenation of 2-butanone. The second opportunity of the process is the possibility of solvents and catalysts recovery, which means the reduction of the production process and fewer environmental problems associated with the use of toxic chemicals.

7.4 Literature review

Before carrying out a continuous process leading to butanol production, it is necessary to control the parameters linked to each step of the process, and how they interact with each other in order to optimize the yields of products and by-products. Thus, the process of each stage for the production of biobutanol (at laboratory scale) is explained below.

7.4.1 Levulinates production from lignocellulosic biomass

Levulinic acid is a fatty acid featuring both ketone and carboxylic acid functional group as well as being often presented as a high value-added molecule (Timokhin *et al.*, 1999). The esters of the latter have also shown many potential applications in the field of flavours and in the energy industry. As an example, these compounds have been tested as additives for gasoline and diesel in light of their high lubrication effect as well as lower toxicity, flashpoint stability and better flow properties under cold conditions (Lomba *et al.*, 2013b). Since levulinate esters could be produced from lignocellulosic biomass, they could be provided in large volumes while being renewable and potentially economical (Zhang *et al.*, 2012b).

The two functional groups of levulinic acid and its esters allow different opportunities for these molecules to be used in different organic chemistry reactions such as condensation and addition both at the laboratory as well as potentially at industrial scale.

Alkyl levulinates are mostly produced from catalyzed alcoholysis of carbohydrates, cellulose or lignocellulosic biomass. When it comes to catalyst, many options have been considered both on the heterogeneous (sulfated metal oxides, heteropolyacids, etc.) and homogeneous (HCl, H₂SO₄, etc.) catalyst side in both cases operated in alcohol media (Chang *et al.*, 2012, 2012; Ding *et al.*, 2015b; Le Van Mao *et al.*, 2011; Mao, 2013; Peng *et al.*, 2012b; Peng, Lin, Li, *et al.*, 2011b; Rataboul et Essayem, 2011b; Zhang *et al.*, 2012a). This route only involves one-step, having the advantage of being technically simple while reducing effluents and providing products that can easily be purified by distillation (Garves, 1988).

Peng *et al.* (2012) investigated the synthesis of methyl levulinate from glucose in acidified (H₂SO₄) solution of methanol. Using 0.01 mol/L of H₂SO₄ and 0.3 mol/L of glucose at 200 °C for 4 h the highest yield of methyl levulinate reported in this work was 50 wt%. Mineral acids have also been tested on cellulose, bringing such technology one-step closer to the direct use of lignocellulosic biomass. For example, (Li *et al.*, 2013b) synthesized methyl levulinate with microcrystalline cellulose (particle size - 100 µm), methanol and sulfuric acid (at low concentration ≤ 0.01 mol / L) and using temperatures ranging from 180 to 200 °C. The highest yield of methyl levulinates (50 %) was obtained at 210 °C using concentrations of cellulose and sulfuric acid of 20 g / L and 0.01 mol/L respectively while stirring at 400 rpm. Also, (Wu *et al.*, 2012b) converted microcrystalline cellulose to methyl levulinate at a 55 wt% yield using 20 g/L of cellulose and 0.02 mol/L of H₂SO₄, in 10 mL of methanol at 190 °C for 5 h. Despite a certain availability of reports on the production of levulinates from cellulose or carbohydrates both using homogeneous or heterogeneous acids, fewer studies focused on the utilization of raw residual forest or agricultural biomass which would surely be beneficial to speed up the industrial implementation.

7.4.2 Conversion of levulinates to 2-butanone

The second step envisioned in this process would lead to the production of biobutanol and involved the decarboxylation of levulinates to 2-butanone. In industry, the latter can be produced from a mixture of methyl formate, ethylene and carbon monoxide using a rhodium catalyst as well as an ionic iodide promoter (Mathe' *et al.*, 1991). 2-Butanone is generally used as a solvent for organic synthesis. The compound can be converted by the Baeyer-Villiger oxidation to ethyl acetate then further reduced to ethanol (Emmons et Lucas, 1955). In this work, the decarboxylation of both levulinic acid and methyl levulinate was performed using pyrolysis. The decarboxylation step allowing the conversion of levulinates to butanone may be one of the key steps in converting biomass to butanol through the pathway suggested in this work.

Pyrolysis of carboxylic acid can lead to decarboxylation which involves removal of CO₂ and, in the case of levulinic acids or esters, the formation of a ketone. The latter are generally relatively stable under moderate temperatures. As an example of partially oxidized acids, acetoacetic acid (3-oxobutanoic acid) is not very stable and decomposes to CO₂ and acetone below 100 °C (Moldoveanu, 2009). γ -ketonic acids and δ -ketonic acids such as levulinic acid behave differently from α and β keto acids. Acids of this type are stable and can be distilled under vacuum. In addition, the keto-enol equilibrium of these compounds allows them to occur under two different and stable configurations (Moldoveanu, 2010).

The enol form allows the production of lactones since the ketone functional group is converted to an enol group by removing water in the early stages of pyrolysis (as shown in Fig.43) allowing the compound to react with the carboxylic acid function to generate the lactone structure (Fig.44).

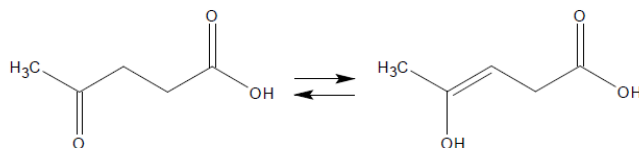


Fig.43. Keto-enol equilibrium in the pyrolysis of levulinic acid.

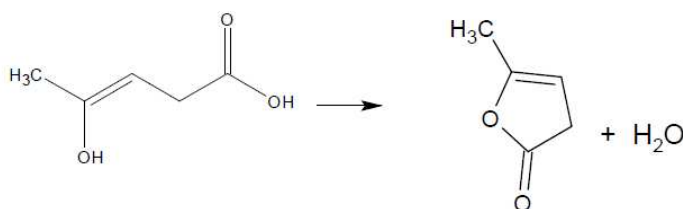


Fig.44. Levulinic acid decomposition by pyrolysis to produce angelica lactone.

However, according to the preliminary results of the pyrolytic decarboxylation of levulinates, it is possible to decarboxylate the γ -ketonic acids into ketones but to date its reaction mechanism remains unknown.

7.4.3 2-Butanone hydrogenation for biobutanol production

Hydrogenation of 2-butanone to 2-butanol is a reaction that has attracted attention in recent years. One approach considered for the reduction of 2-butanone to 2-butanol could involve a catalytic hydrogen transfer reaction using the formic acid obtained in levulinates production reaction (formic acid is produced in equimolar ratio with levulinic acid from the conversion of C6 carbohydrates).

The bifunctional molecular catalysts based on ruthenium, palladium, rhodium and iridium complexes are used for the hydrogenation of ketones. The hydrogen transfer mechanism occurs through a complex in which the donor and the acceptor are bonded to the metal. The substrate is then activated toward the nucleophilic attack of the hydride and the metal acts as a template providing to the reactants the suitable orientation to allow the hydride transfer.

In the late 1970s, Williams and colleagues successfully used Pd/C as heterogeneous catalysts for the decomposition of formic acid (to hydrogen and carbon dioxide) at room temperature (Williams *et al.*, 1978). According to (Wiener *et al.*, 1988) using a metal salt (such as potassium formate), the only by-product that is generated during this reaction is potassium bicarbonate. In the absence of added salts, a certain amount of formate will be present due to the dissociation equilibrium of the acid, which then binds to the catalyst to induce the catalytic cycle. High formate concentrations may activate a greater proportion of the total amount of metal, while some species may remain inactive at lower concentrations.

(Wan *et al.*, 2014) studied the effect of the solvent for a low-temperature hydrogenation of 2-butanone, 2-pentanone and phenol using a Ru/C catalyst. They studied water, C1-C4 primary alcohols, polar solvents (γ -butyrolactone, acetonitrile and tetrahydrofuran) and apolar solvents such as cyclohexane and n-heptane. They also found that for the hydrogenation of 2-butanone, Ru/C catalyst has the highest hydrogenation activity in water reaching a 70 % conversion.

Ning *et al.*, 2007 studied the selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene to p-chloroaniline with ethanol (EtOH) and an H₂O / EtOH mixture as a solvent. In both cases they used Ru / SiO₂ as catalyst at 100 °C. Researchers reported a remarkably hydrogenation rate when water was added to the ethanol. The optimized volume percentage of water in ethanol was 30% and the selectivity obtained was between 80.4% and 98.6%. The effect of water has also been observed on various other catalysts supported on SiO₂, such as Fe, Co, Ni, Cu and Ag.

(Akpa *et al.*, 2012) studied the effects of the solvent for the hydrogenation of 2-butanone using 240 mL of solvent (water, isopropyl alcohol, methanol and heptane), 0.1 g of catalyst (Ru / SiO₂) and 7.5 mL of butanone. The reactor was pressurized with hydrogen (1 bar) and the reaction temperature was carried out at 30 °C. Significantly higher hydrogenation yields have been reported in water compared to other solvents such as 2-propanol, n-heptane and methanol (> 80 %).

In light of the observations that were made in literature, the effects of solvents, temperature, reaction time as well as the presence of salts will be evaluated here using two different catalysts (Ru/C and Pd/C) in order to obtain high yields of 2-butanol.

7.5 Methodology

7.5.1 Levulinates production from lignocellulosic biomass

Initially, the conversion of various raw materials (α -cellulose and biomasses) to methyl levulinate was evaluated using sulfuric acid as a catalyst in a methanol medium. Some additional experiments were made using ethanol as a solvent to compare the two solvents. All experiments were carried out in a cylindrical stainless steel (316 L) pressurized reactor with a total volume of 300 mL acquired from PARR Instrument Company, USA. A 0.2 L Monel sleeve was introduced inside the reactor to reduce corrosion. α -cellulose and different lignocellulosic biomass were mixed with methanol and sulfuric acid in the reactor to reach a total reaction volume of 0.1 L. The reaction was performed in the 180-200 °C temperature range, biomass content range of 2.5 wt%-12 wt%, catalyst concentration varying from 0.04 to 0.24 mol/L, agitation 500 rpm and reaction time ranging from 0.5h to 7h. A type G thermocouple was used to control the temperature of the mixture. The concentration of levulinates was determined using a HPLC system (Agilent 1100 Series).

A response surface methodology and central composite design were used to study the relationship between factors and responses and to determine optimal conditions for methyl levulinate production. Methyl levulinate yield (Y_1), levulinic acid yield (Y_2) and residue production (Y_3) were correlated with tested variables: acid concentration (x_1), reaction time (x_2), cellulose content (x_3) and temperature (x_4).

7.5.2 Conversion of levulinates to 2-butanone.

The conversion of levulinates to 2-butanone was carried out in an Inconel 718 (2.4668) HP/HT 3030000 pressurized reactor with a total volume of 0.270 L from Top Industrie S.A.S., France, RAPSODEE Center, Albi, France. A quantity of levulinates was introduced into the reactor which was then heated to the desired temperature that was monitored using a type K thermocouple. The reactions were carried out in the temperature range varying from 235 °C to 485 °C for reaction time ranging of 0.5 to 6 h, without initial pressure. At the end of the reaction, the reactor was cooled by a stream of compressed air in a vortex. Then, the gas was recovered and analyzed to determine the percentage of products by micro-GC (Agilent 3000 μ GC). The sample was filtered to recover insoluble residues. The liquid phase was recovered and analyzed using a gas chromatograph mass spectrometer GCMS-TQ 8030 Shimadzu (Tokyo, Japon).

The experimental approach for the 2-butanone conversion was analysed with a Doehlert design (CCD) using the response surface methodology (RSM) where one dependent response (2-butanone yield) was studied to determine the optimum combination of the factors (reaction time (h) and temperature (°C)).

7.5.3 2-Butanone hydrogenation for biobutanol production

The conversion of 2-butanone to 2-butanol was evaluated using 5 % Ru/C and 5 % Pd/C in two solvents (water and ethanol). All experiments were performed in a cylindrical (316 L) cylindrical stainless steel pressurized reactor with a total volume of 0.3 L from PARR Instrument Company, USA. 2-Butanone, 5 % Ru/C, 5 % Pd/C and/or formic acid were mixed with the solvent for a total reaction volume of 100 mL. The reactions were carried out in the temperature range of 65 °C to 200 °C and a reaction time range of 0.5 to 3 h. Once the reaction time reached, the reactor was removed from the mantle and placed in a cold water bath to quench the reaction. The concentration of 2-butanol and 2-butanone yield were determined using a HPLC system (Agilent

1100 Series). The mixture was vacuum filtered to separate the catalyst using a 1.5 μm microfiber glass filter (VWR International, UK). The catalyst was dried at 105 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h and was weighted.

7.6 Results and discussion

7.6.1 Levulinates production results

The response surface plots of the RSM as function of two variables are shown in Fig.45 and Fig.46. 3D response surface plots are helpful to evaluate the interaction of the factors and to establish the response values and operating conditions as required (Chang *et al.*, 2012; Jeya *et al.*, 2012). As shown in Fig.45a, as the cellulose content increased, at lower temperature was observed a decrease in the yield of methyl levulinate. It suggests that increasing the cellulose content at low temperature decrease the mass transfer between the cellulose and the catalyst affecting the levulinates yield. The interaction between reaction time and acid concentration in Fig.45b showed that methyl levulinate yields increased with acid concentration and reaction time until a maximum value was reached (acid concentration of 0.18 mol/L and reaction time of 4 h). It reflects the strength of the acid sites of sulfuric acid for the synthesis of methyl levulinate. Once the optimum acid concentration value was reached (0.18 mol/L), the methyl levulinate yield decreased due to the degradation of the products, increasing the humins (insoluble component of soil organic matter) production. As shown in Fig.45c, at lower temperature (180 $^{\circ}\text{C}$) methyl levulinate yields increased slowly concerning reaction time. Peng *et al.* (2012) reported the same behaviour for the conversion of glucose using sulfuric acid as catalyst. The temperature and reaction time played a positive role in the methyl levulinate yield until a maximum temperature (200 $^{\circ}\text{C}$) and maximum reaction time (4 h) were reached (Peng *et al.*, 2012b). At higher temperature atoms give up or receive electrons more easily, increasing the chemical reaction rate (Li *et al.*, 2013b). Longer reaction time increases the methyl levulinate yield due to the transformation of the polymer chains of cellulose into low molecular weight fragments, which were further converted into methyl levulinate (Li *et al.*, 2013b).

Afterwards, to reach the maximum conditions of temperature and reaction time (200 °C at 4 h), the methyl levulinate yield decreased due to its potential degradation, increasing the percentage of residues and corrosion into the reactor.

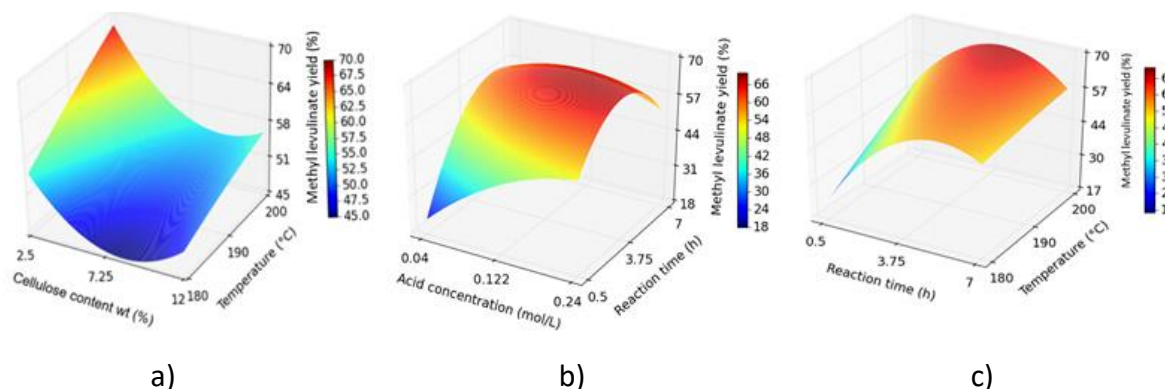


Fig.45. 3D response surface plots of methyl levulinate yield versus cellulose content and temperature (a); acid concentration and reaction time (b) and reaction time and temperature (c) obtained from the acid catalyzed treatment of cellulose in methanol.

The presence of levulinic acid is due to the severity (high temperature and long reaction time) in the alcoholysis of α -cellulose. It means that at high reaction conditions water molecules are produced from dehydration of cellulose and it leads to the levulinic acid formation. Fig.46a shows that increasing the temperature and reaction time led to an increase of the levulinic acid yield.

As shown in Fig.46b, the yield of levulinic acid increased with an increase in acid concentration, which was also reported by (Ya'aini *et al.*, 2012).

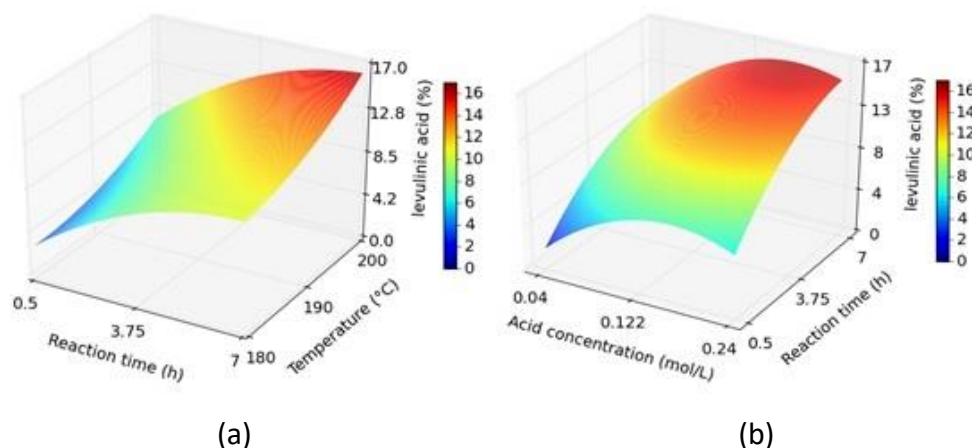


Fig.46. 3D response surface plots of levulinic acid yield versus reaction time and temperature (a) and acid concentration and reaction time (b) obtained from alcoholysis of cellulose using H_2SO_4 as catalyst.

Based on the study of central composite design and the response surface methodology, the optimum conditions to reach the maximum levulinates yield were predicted, which was based on the variables in the range of experimental design using desirability function. The optimal conditions were acid concentration: 0.18 mol/L, cellulose content: 2.5 wt%, reaction time: 4 h at 200 °C.

The mean values for methyl levulinate and levulinic acid yield were 62.0 wt% $\pm$ 0.3 wt%, 16 wt% $\pm$ 2 wt%. These results can be compared with the experiments found in the related literature. Wu *et al.* (2012) obtained a 55 wt% yield of methyl levulinate using 20 g/L of cellulose with a cellulose/catalyst ratio between 7 and 20 in 10 mL of methanol under almost critical conditions, 190 °C for 5 h (Wu *et al.*, 2012b).

Peng *et al.* (2012) investigated the synthesis of methyl levulinate from glucose catalyzed by extremely low sulfuric acid (≤ 0.01 mol/L). The experiments were carried out at temperatures between 160 and 200 °C and the maximum yield of methyl levulinate obtained was 50 wt% (Peng *et al.*, 2012b).

In order to validate the model, three different types of residual biomass were used (residual poplar wood, sorghum bagasse and softwood bark). The comparison was made under optimal conditions in the experimental design. According to the wet analysis, the cellulose for each biomass was 29 wt%, 30 wt% and 32 wt% for poplar, sorghum and barks respectively. The results of the predicted and real values for the levulinates yield produced with the different biomass are shown in the Table 19.

Table 19. Levulinate results obtained from different biomass using the optimal conditions. acid concentration: 0.1796 mol/L, cellulose content: 2.5 wt%, reaction time: 4 h at 200 °C. (Yield of products (%) based on cellulose content)

	Methyl levulinate yield	Levulinic acid yield
α- Cellulose	62.0 %±0.3 %	16.6 %±2.2 %
Residual Poplar wood	53.2 %±2.7 %	19.3 %±1.4 %
Sorgho bagasse	68.1 %±1.5 %	15.2 %±3.3 %
Softwood Bark	55.7 %±3.1 %	18 %±2.6 %

The total levulinates values were 78 wt%, 73 wt%, 83 wt% and 73 wt% using α-cellulose, poplar, sorghum and barks, respectively. The maximum methyl levulinate yield obtained was 68 wt% (from sorghum), together with a levulinic acid yield of 14.85 wt%. The residues production for each biomass was 11 wt%, 31 wt%, 31 wt% and 42 wt% for α-cellulose, poplar, sorghum and bark, respectively. The levulinates yields depended closely on the composition of the cellulosic raw material (Chang *et al.*, 2012; Olson *et al.*, 2001).

7.6.2 Levulinates decarboxylation results

The pyrolysis of levulinates under the conditions tested produced gaseous products. Molecules as CO₂, CO, methane (CH₄), ethane (C₂H₆), propane (C₃H₈), alkanes and alkenes were observed. Carbon dioxide and carbon monoxide were produced through decarboxylation and decarboxylation of levulinates.

The study of 2-butanone production was carried out through 3D response surface plots and isoresponse curve of the response surface methodology of Doehlert design. The results of 2-butanone production as a function of reaction time and temperature for the levulinates decarboxylation are shown in Fig.47.

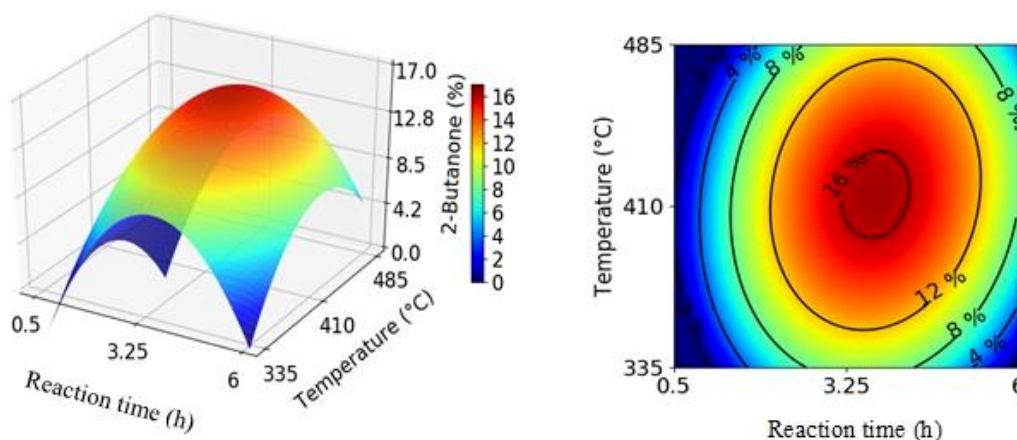


Fig.47. 3D response surface curvature and isoresponse curve of 2-butanone yield as a function of reaction time and temperature.

At lower temperature (<400 °C) 2-butanone yield increases slowly with regards to reaction time. The temperature and reaction time played a positive role in 2-butanone production until a maximum temperature (410 °C) and maximum reaction time (3.5 h) were reached. The maximum yield of 2-butanone obtained was 17 wt% ± 3 wt% with a final pressure of 40 bar. Increasing the

temperature could contribute to the acceleration of the chemical reaction rate while enhancing the conversion (Li *et al.*, 2013b).

On the other hand, preliminary results were performed using heterogeneous catalysts in hydrothermal conditions at moderated and high temperatures and it was not possible to detect the presence of 2-butanone by GC-MS.

The behavior of levulinates pyrolysis was analyzed by FactSage software. The results obtained of the components obtained at the equilibrium are in Fig. 48.

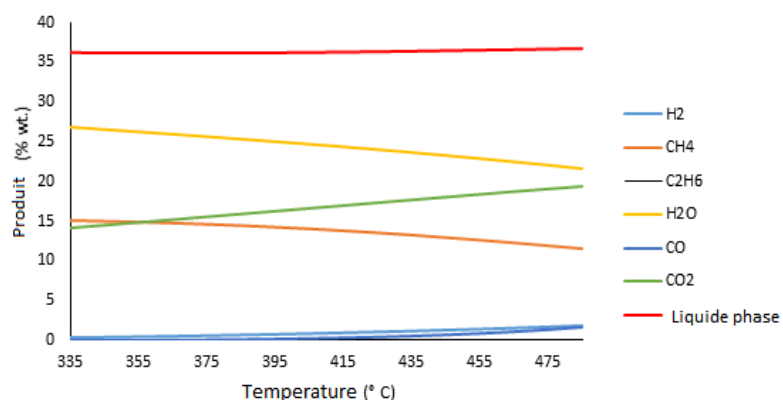
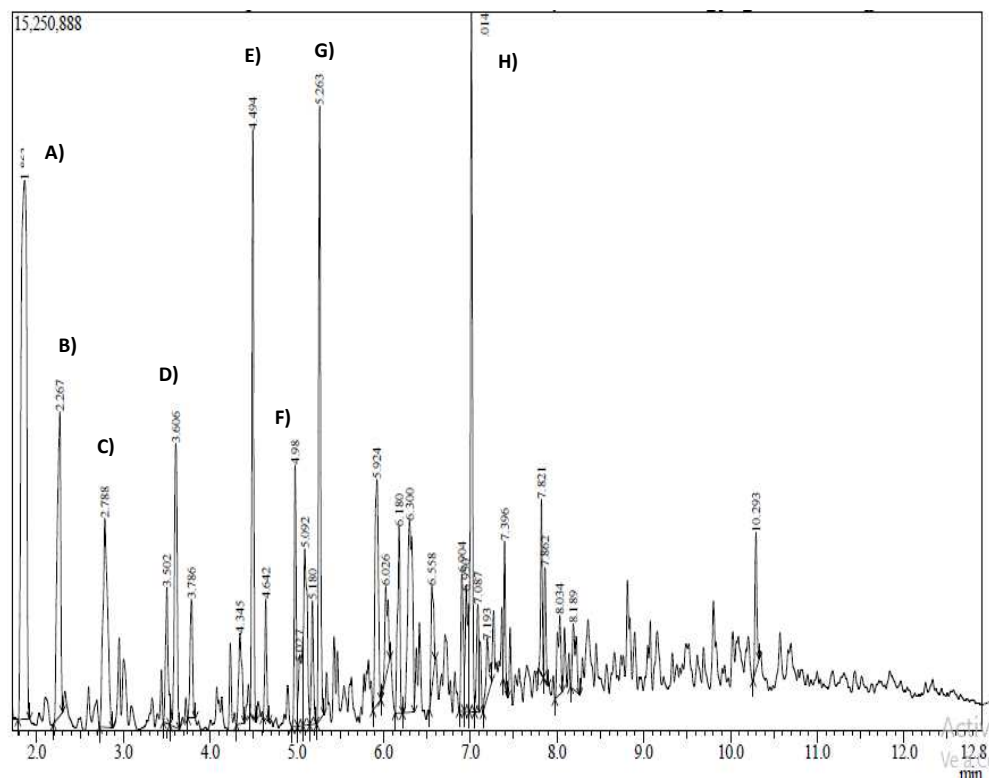


Fig. 48. Thermodynamic results of the levulinic acid pyrolysis using FactSage

The results obtained experimentally were compared with the results obtained from the software and theoretically the value of CO₂ obtained in equilibrium corresponds to the value of 2-butanone obtained experimentally.



catalyst was tested using hydrogen and formic acid as hydrogen donors. Best results were obtained using 5 wt% Ru/C. 2-butanol yield was 43 wt% using 82 mmol of 2-butanone, 5 wt% Pd/C (0.125 g), hydrogen (H₂) in aqueous solution (100 mL) at 70 °C for 2 h (entry 1, Table 20). The use of a base such as potassium formate with formic acid in a catalytic quantity was effective in a long reaction time using ethanol as solvent (entry 4, Table 20). In literature was found that the use of formate salts is an interesting alternative as a hydrogen source, which generates non-gaseous by-products that can be easily recovered (Prasad *et al.*, 2005).

Table 20. Reaction conditions for the hydrogenation of 2-butanone into 2-butanol using bifunctional catalysts (5 wt% Ru/C and 10 wt% Pd/C).

No.	Solvent	Catalyst	Temperature (°C)	Time (h)	Hydrogen source	2-Butanol Yield (wt%)
1	Water	5 wt% Ru/C	70	2	H ₂	43.0
2	EtOH	10 wt% Pd/C	50	1	H ₂	2.4
3	MeOH	10 wt% Pd/C	25	0.5	H ₂	2.0
4	EtOH	5 wt% Ru/C	70	3	CH ₂ O ₂ / KHCO ₂	42.0
5	EtOH	10 wt% Ru/C	70	2	KHCO ₂	7.6
6	EtOH	10 wt% Ru/C	70	1	NaHCO ₂	18.1

According to the literature review, several factors are important for hydrogenation reactions of ketones. The most important factors observed in the literature are the type of solvent, the presence of formate salts, the source of hydrogen, the ligand, the reaction time, the temperature and the amount of catalyst.

Factor No. 1: Variation of the solvent (methanol, ethanol, acetone and H₂O)

Factor No. 2: Presence of salts (without salts, with potassium formate)

Factor No. 3: The source of hydrogen (with hydrogen and with formic acid)

Factor No. 4: Ligand Presence (Without Et₃N and with Et₃N)

Factor No. 5: Reaction time (0.5 h, 3h and 6h)

Factor No. 6: Reaction Temperature (25 ° C, 70 ° C and 150 ° C)

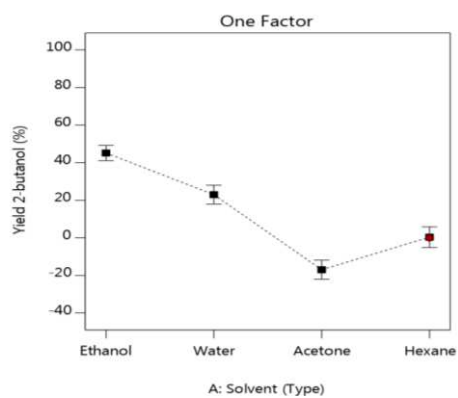
Factor No. 7: Amount of catalyst (0.1 g, 0.5 g, 1 g)

In Fig. 50, the results obtained for the yield of 2-butanol for each factor are observed. In Fig. 50a, the influence of the solvent on the yield of 2-butanol is shown. According to this figure, the best solvent for the hydrogenation of 2-butanone into 2-butanol is ethanol. The order in which the solvent acts on the 2-butanol yield is ethanol > water > hexane > acetone. Fig. 50b shows the effect of the presence of formate salts. In the presence of formate salts, the yield of 2-butanol increased. The formate salts are known as hydrogen transporters and donors and are generally decomposed into molecular hydrogen salts and bicarbonate salts in the presence of the Pd / C catalysts (Wiener *et al.*, 1989a, 1989b).

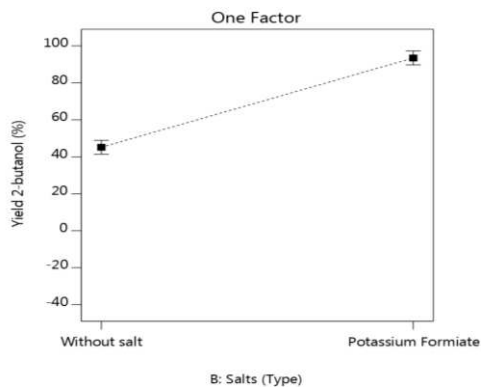
Fig. 50c shows that there is no significant difference when formic acid and hydrogen are used as source of hydrogen. According to the process for producing 2-butanol from lignocellulosic biomass, one of the objectives is to reuse the formic acid obtained in the hydrolysis step of biomass because it is a by-product of high value-added. Therefore, the use of formic acid as a source of hydrogen is desirable.

In Fig. 50d, the effect of time on the yield of 2-butanol is observed. The behavior in 2-butanol yield over the three times (0.5h, 3h, 6h) may be due to interaction with another factor (eg, amount of catalyst).

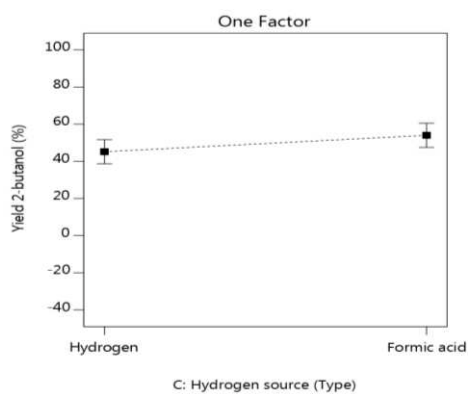
a)



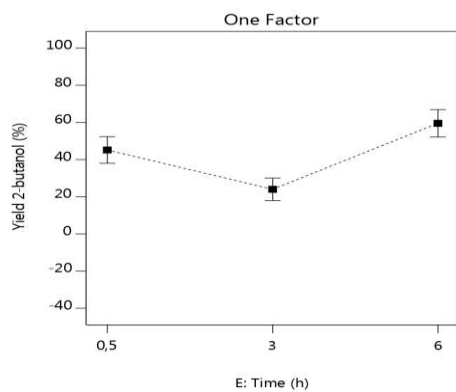
b)



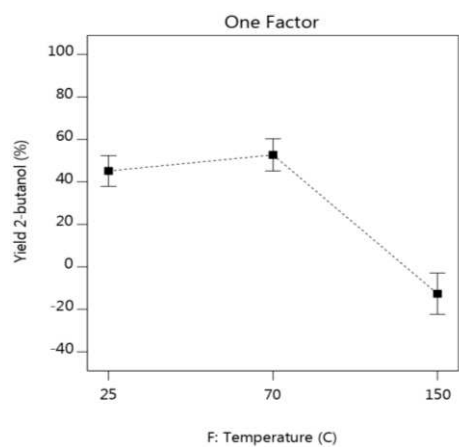
c)



d)



e)



f)

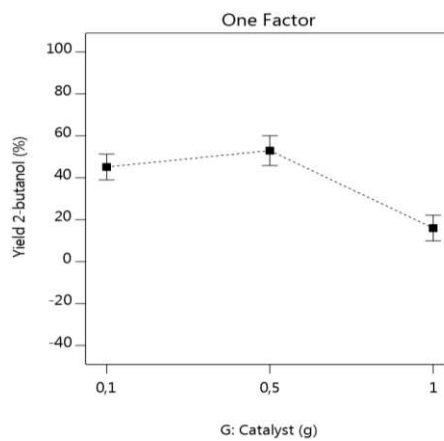


Fig. 50. Results obtained from the characterization of 2-butanol production for each factor.

The next step will be to perform the optimization experimental design using ethanol as a solvent, potassium formate and formic acid, varying the temperature and the amount of the catalyst. The time will be increased up to 8 hours to determine the influence of time in the production of 2-butanol.

7.7 Conclusions

The global concern about environmental issues related to the use of fossil fuels has led to the discovery of new industrial alternatives for energy production. Lignocellulosic biomass is a renewable, abundant and affordable resource that has attracted decades of attention for the production of second-generation biofuels. Cheap biomass could increase economic efficiency of new processes that are aimed to produce chemicals and fuels.

According to the results, the use of lignocellulosic biomass for 2-butanol production through three steps such as what was shown in this work could lead to a more technically and economically feasible approach to produce 2-butanol, a second-generation biofuel out of waste biomass. Although several methods of production of 2-butanol are possible, and were being demonstrated by many researchers, this work has contributed to determining a completely new 2-butanol production strategies from the lignocellulosic biomass that are still being studied.

7.8 Acknowledgements

The authors are grateful for the financial support to MITACS (Grant number ITO3931) and for the grant to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC, Grant number [EGP 487206-15](#)). Further acknowledgements to Sophie Beauchemin and the analytical laboratory from Biomass technology laboratory for their valuable support for analyzing all the samples included in this work.

7.9 Funding

This study was funded by MITACS and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC).

8. Conclusions et Recommandations

8.1 Conclusions

Dans cette étude, la possibilité de produire de butanol à partir de la cellulose lignocellulosique a été démontrée. La biomasse lignocellulosique représente une source importante de sucres à 6 carbones ce qui peut être valorisé pour la production des molécules à haute valeur ajoutée et de biocarburants à partir de cette nouvelle voie thermochimique. Dans la première partie du projet, une étude cinétique de la production de lévulines à partir de la cellulose et un catalyseur homogène (H_2SO_4) a été faite. Un modèle pseudo-homogène simplifié a été utilisé pour déterminer la cinétique de la décomposition de la cellulose en lévulines. Selon l'étude et les résultats obtenus de l'énergie d'activation, la température joue un rôle positif sur la production des lévulines. Selon les résultats obtenus, l'hydrolyse de la cellulose n'est pas limitée par la diffusion de l'acide sulfurique en lévulines pour une granulométrie de la cellulose de 75 μm à 200 °C et une concentration en acide de 0.1 mol / L.

La deuxième partie du projet a étudié la conversion de la cellulose en lévulines en utilisant un catalyseur homogène (H_2SO_4) et un catalyseur solide. Le catalyseur acide comme l'acide sulfurique a été considéré pour son prix abordable et sa capacité à fournir suffisamment de protons (acides de Brønsted) pour catalyser la réaction. Le catalyseur solide ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) a été choisi pour son grand potentiel pour catalyser la réaction car il possède des sites acides de type Brønsted et des sites acides de Lewis. L'acide de Lewis accélère l'isomérisation du glucose en fructose et l'acide de Brønsted améliore la réaction du fructose en LM.

Les résultats expérimentaux ont montré que les paramètres tels que la concentration en acide et le temps de réaction avaient une influence sur le rendement en lévulinate de méthyle et l'acide lévulinique obtenus à partir de cellulose ainsi que sur la biomasse lignocellulosique résiduelle pour les deux catalyseurs. Les modèles développés étaient précis et fiables pour la prévision de la production de lévulinate de méthyle et d'acide lévulinique à partir de cellulose et des écorces en utilisant un solvant économique tel que le méthanol.

Les valeurs du rendement du lévulinate de méthyle, de l'acide lévulinique et des résidus en utilisant la cellulose comme matière première correspondaient respectivement à 62.0 % pds $\pm$ 0.3 % pds, 16 % pds $\pm$ 2 % pds et 11.2 % pds $\pm$ 0.5 % pds. En utilisant le bois de peuplier résiduel, la bagasse de sorgho et les écorces de résineux, le rendement maximal en lévulines était respectivement de 73 % pds, 83 % pds et 73% pds (sur la base de la teneur en glucose cellulosique). Selon les résultats obtenus, l'utilisation d'un catalyseur homogène tel que l'acide sulfurique augmente la corrosion des équipements et il peut rendre la récupération du catalyseur difficile. Dans ce travail un catalyseur solide tel que le sulfate d'aluminium a été proposé pour réduire ces problèmes. Les rendements du lévulinate de méthyle, de l'acide lévulinique et des résidus correspondaient à 47 % pds $\pm$ 11 % pds, de 15 % pds $\pm$ 1 % pds et de 15 % pds $\pm$ 1 % pds. La quantité totale de lévulines a été de 62 %.

L'utilisation de biomasse lignocellulosique pour la production de lévulines par alcoolyse catalytique telle que celle réalisée ici avec de l'acide sulfurique, le sulfate d'aluminium et du méthanol pourrait conduire à une approche plus réalisable techniquement et économiquement viable pour produire des lévulines. Ces recherches pourraient être ainsi une étape clé dans le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes de Brønsted et de Lewis pour la production de lévulines et elles pourraient constituer la base d'une approche très efficace pour produire des alkyles lévulines avec un bon marché pouvant être utilisés comme produits chimiques plateforme ou comme additifs pour les biocarburants.

La troisième partie de cette étude a montrée différents catalyseurs à base de cuivre qui ont été développés pour l'hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique. Le catalyseur préparé à partir d'un spinelle de MgAl_2O_4 a été le plus efficace pour cette réaction. Une conversion de lévulinate de méthyle de 94 % pds et une sélectivité en acide lévulinique de 75 % pds (par rapport à la quantité initiale de LM) ont été atteintes avec une température de 150 °C dans un réacteur batch.

La quatrième partie de ce travail a montré l'ensemble des résultats obtenus pour la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique avec un nouveau procédé thermochimique en trois étapes. La première étape a montré la production de lévulinales à partir de la biomasse lignocellulosique en utilisant un catalyseur homogène (H_2SO_4) et hétérogène comme il a été montré dans la deuxième partie de ce projet. La deuxième étape du procédé a été la décarboxylation à travers de la pyrolyse sans catalyseur des lévulinales pour la production du 2-butanone. Les résultats expérimentaux ont été analysés à l'aide de la méthodologie de surface de réponse pour déterminer l'effet des facteurs sur la variable de réponse et optimiser le rendement du 2-butanone. Le rendement maximal en 2-butanone a été de 17 % pds $\pm$ 3 % pds à 410 °C et 3.5 h.

La troisième étape du procédé a été sur l'hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol en utilisant des catalyseurs bifonctionnels tels que le Ru / C et le Pt / C. Le carbone présente une structure graphitique, où la nature des substances organiques sur la surface du carbone contribue aux changements de caractère acide-base du catalyseur. Les réactions d'hydrogénation se produisent par une synergie entre les sites acides de Brønsted ou de Lewis et les sites métalliques. En plus, pendant le processus catalytique en phase aqueuse, la génération des sites acides supplémentaires peut se produire à la surface du catalyseur. Ainsi, l'interaction des molécules d'eau avec l'hydrogène adsorbé sur la surface du métal donne des ions hydroniums qui migrent ensuite vers la solution. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec 5 % pds de Ru / C. Le rendement en 2-butanol était de 43 % pds en utilisant 82 mmol de 2-butanone, 5 % pds de Ru / C (0,125 g), de l'hydrogène (H_2) en solution aqueuse (100 mL) à 70 °C pendant 2 h.

Le formiate de potassium et l'acide formique se sont avérés être une bonne source d'hydrogène en raison de l'obtention de résultats similaires (rendement du 2-butanol de 42 % pds) à ceux obtenus avec de l'hydrogène (5 % pds Ru / C, éthanol, 70 °C, 3 h). L'utilisation des sels formiate peut réduire les coûts de production et diminuer les risques associés au travail avec l'hydrogène.

Les préoccupations mondiales concernant les problèmes environnementaux liés à l'utilisation des combustibles fossiles ont conduit à la découverte de nouvelles alternatives industrielles pour la production d'énergie. La biomasse lignocellulosique est une ressource renouvelable, abondante et abordable qui a attiré l'attention des chercheurs pour la production de biocarburants de deuxième génération. Ces travaux répondaient aux préoccupations croissantes liées à la biomasse résiduelle dans des endroits où elle se trouve en abondance, comme au Canada. L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme a été montré dans ce travail pourrait conduire à une approche techniquement et économiquement viable pour la production de biocarburants de deuxième génération.

8.2 Recommandations

Pour la première partie du projet, il est suggéré d'effectuer le mécanisme réactionnel en tenant compte la production des intermédiaires et la production des résidus à différentes plages de concentration de cellulose et de concentration de catalyseur. En plus, il est recommandé d'étudier les effets du transfert de masse en utilisant des catalyseurs hétérogènes sur le système réactionnel. Il est suggéré de déterminer la limitation du transfert de masse avec des critères plus simples trouvés sur la littérature.

Pour la troisième partie du projet, des travaux supplémentaires devront être consacrés à l'étude de l'influence des sites acides et basiques dans la réaction avec Pural MG30 (qui contient

à la fois des sites acides et basiques) qui s'est avérée plus efficace que le catalyseur acide conventionnel, ainsi que sur les méthodes de préparation du catalyseur.

Pour la quatrième partie du projet, il est recommandé de faire un développement d'un catalyseur solide pour la décarboxylation des lévulines en 2-butanone pour augmenter les rendements du produit.

Finalement pour l'hydrogénation du 2-butanone en 2-butanol, il est suggéré de faire l'optimisation de la réaction pour déterminer les conditions optimales pour atteindre un rendement maximal en 2-butanol. Également, le mécanisme réactionnel en tenant en compte les caractéristiques du catalyseur devra être étudié.

Bibliographie

- Akpa, B. S., D'Agostino, C., Gladden, L. F., Hindle, K., Manyar, H., McGregor, J., Li, R., Neurock, M., Sinha, N., Stitt, E. H., Weber, D., Zeitler, J. A. et Rooney, D. W. (2012) Solvent effects in the hydrogenation of 2-butanone. *Journal of Catalysis*, vol. 289, p. 30-41.
- Alam, Md. Z., Jamal, P. et Nadzir, M. M. (2008) Bioconversion of palm oil mill effluent for citric acid production: statistical optimization of fermentation media and time by central composite design. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 24, n°7, p. 1177-1185.
- Amarasekara, A. S. (2013) *Handbook of Cellulosic Ethanol*. John Wiley & Sons.
- An, R., Xu, G., Chang, C., Bai, J. et Fang, S. (2017) Efficient one-pot synthesis of n-butyl levulinate from carbohydrates catalyzed by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 26, n°3, p. 556-563.
- Anderson, J. E., DiCicco, D. M., Ginder, J. M., Kramer, U., Leone, T. G., Raney-Pablo, H. E. et Wallington, T. J. (2012) High octane number ethanol–gasoline blends: Quantifying the potential benefits in the United States. *Fuel*, vol. 97, p. 585-594.
- Antonyraj, C. A., Jeong, J., Kim, B., Shin, S., Kim, S., Lee, K.-Y. et Cho, J. K. (2013) Selective oxidation of HMF to DFF using Ru/ γ -alumina catalyst in moderate boiling solvents toward industrial production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, n°3, p. 1056-1059.
- Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J. M., Ruiz, J. R. et Urbano, F. J. (2004) Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD–MS and test reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 218, n°1, p. 81-90.

- Assary, R., C Redfern, P., Greeley, J. et A Curtiss, L. (2011) Mechanistic Insights into the Decomposition of Fructose to Hydroxy Methyl Furfural in Neutral and Acidic Environments Using High-Level Quantum Chemical Methods. *The journal of physical chemistry. B*, vol. 115, p. 4341-9.
- Aydar, A. Y. (2018) Utilization of Response Surface Methodology in Optimization of Extraction of Plant Materials. *Statistical Approaches With Emphasis on Design of Experiments Applied to Chemical Processes*.
- Badgujar, K. C., Badgujar, V. C. et Bhanage, B. M. (2020) A review on catalytic synthesis of energy rich fuel additive levulinate compounds from biomass derived levulinic acid. *Fuel Processing Technology*, vol. 197, p. 106213.
- Bayraktar, H. (2005) Experimental and theoretical investigation of using gasoline–ethanol blends in spark-ignition engines. *Renewable Energy*, vol. 30, n°11, p. 1733-1747.
- Beigbeder, J.-B., Boboescu, I. Z., Damay, J., Duret, X., Bhatti, S. et Lavoie, J.-M. (2019) Phytoremediation of bark-hydrolysate fermentation effluents and bioaccumulation of added-value molecules by designed microalgal consortia. *Algal Research*, vol. 42, p. 101585.
- Bertero, N. M., Trasarti, A. F., Apesteguía, C. R. et Marchi, A. J. (2011) Solvent effect in the liquid-phase hydrogenation of acetophenone over Ni/SiO₂: A comprehensive study of the phenomenon. *Applied Catalysis A: General*, vol. 394, n°1, p. 228-238.
- Bertram, S. H. (1936) Heptadecaan: De wering van selenium op stearinzuur. *Chem. Weekblad*, vol. 33, p. 457-459.
- Boboescu, I. Z., Chemarin, F., Beigbeder, J.-B., Rego de Vasconcelos, B., Munirathinam, R., Ghislain, T. et Lavoie, J.-M. (2019) Making next-generation biofuels and biocommodities a feasible reality. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Bioresources, Biomass, Bio-fuels and Bioenergies*, vol. 20, p. 25-32.

- Boddien, A., Gärtner, F., Jackstell, R., Junge, H., Spannenberg, A., Baumann, W., Ludwig, R. et Beller, M. (2010) ortho-Metalation of Iron(0) Tribenzylphosphine Complexes: Homogeneous Catalysts for the Generation of Hydrogen from Formic Acid. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n°47, p. 8993-8996.
- Boddien, A., Loges, B., Gärtner, F., Torborg, C., Fumino, K., Junge, H., Ludwig, R. et Beller, M. (2010) Iron-Catalyzed Hydrogen Production from Formic Acid. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n°26, p. 8924-8934.
- Boehm, H. P. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, vol. 32, n°5, p. 759-769.
- Bullock, R. M. (2007) An iron catalyst for ketone hydrogenations under mild conditions. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 46, n°39, p. 7360-7363.
- Canada, N. R. (2013) Current lumber, pulp and panel prices.
- Chang, C., Cen, P. et Ma, X. (2007) Levulinic acid production from wheat straw. *Bioresource Technology*, vol. 98, n°7, p. 1448-1453.
- Chang, C., Deng, L. et Xu, G. (2018) Efficient conversion of wheat straw into methyl levulinate catalyzed by cheap metal sulfate in a biorefinery concept. *Industrial Crops and Products*, vol. 117, p. 197-204.
- Chang, C., Xu, G. et Jiang, X. (2012) Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media. *Bioresource Technology*, vol. 121, n°Supplement C, p. 93-99.
- Chen, S. S., Maneerung, T., Tsang, D. C. W., Ok, Y. S. et Wang, C.-H. (2017) Valorization of biomass to hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and fatty acid methyl ester by heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Journal*, vol. 328, p. 246-273.

- Chen, X., Zhang, Y., Hou, T., Han, L. et Xiao, W. (2018) Catalysis performance comparison of a Brønsted acid H_2SO_4 and a Lewis acid $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in methyl levulinate production from biomass carbohydrates. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, n°2, p. 552-558.
- Cherubini, F. (2010) The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, vol. 51, n°7, p. 1412-1421.
- Chheda, J. N. et Dumesic, J. A. (2007) An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates. *Catalysis Today*, M. Albert Vannice Festschrift, vol. 123, n°1, p. 59-70.
- Christensen, E., Williams, A., Paul, S., Burton, S. et McCormick, R. L. (2011) Properties and Performance of Levulinate Esters as Diesel Blend Components. *Energy & Fuels*, vol. 25, n°11, p. 5422-5428.
- Chum, H. L., Johnson, D. K., Black, S., Baker, J., Grohmann, K., Sarkanen, K. V., Wallace, K. et Schroeder, H. A. (1988) Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: I. Enzyme hydrolysis of cellulosic residues. *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 31, n°7, p. 643-649.
- Cirujano, F. G., Corma, A. et Llabrés i Xamena, F. X. (2015) Conversion of levulinic acid into chemicals: Synthesis of biomass derived levulinate esters over Zr-containing MOFs. *Chemical Engineering Science, Metal-Organic Frameworks for Emerging Chemical Technologies*, vol. 124, p. 52-60.
- Clapham, S., Hadzovic, A. et Morris, R. (2004) Mechanisms of the H_2 -hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. *Coordination Chemistry Reviews - COORD CHEM REV*, vol. 248, p. 2201-2237.
- Compton, R. G., Bamford, C. H. et Tippet, C. F. H. (1972) *Ester Formation and Hydrolysis and Related Reactions*. Elsevier.
- Dahiya, A. (2014) *Bioenergy: Biomass to Biofuels*. Academic Press.

- Damay, J., Duret, X., Ghislain, T., Lalonde, O. et Lavoie, J.-M. (2018) Steam explosion of sweet sorghum stems: Optimisation of the production of sugars by response surface methodology combined with the severity factor. *Industrial Crops and Products*, vol. 111, p. 482-493.
- Demirbaş, A. (2001) Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, vol. 42, n°11, p. 1357-1378.
- Dernotte, J., Mounaim-Rousselle, C., Halter, F. et Seers, P. (2010) Evaluation of Butanol–Gasoline Blends in a Port Fuel-injection, Spark-Ignition Engine. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l’Institut Français du Pétrole*, vol. 65, n°2, p. 345-351.
- di Bitonto, L., Locaputo, V., D’Ambrosio, V. et Pastore, C. (2020) Direct Lewis-Brønsted acid ethanolysis of sewage sludge for production of liquid fuels. *Applied Energy*, vol. 259, p. 114163.
- Ding, D., Xi, J., Wang, J., Liu, X., Lu, G. et Wang, Y. (2015a) Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study. *Green Chemistry*, vol. 17, n°7, p. 4037-4044.
- Ding, D., Xi, J., Wang, J., Liu, X., Lu, G. et Wang, Y. (2015b) Production of methyl levulinate from cellulose: selectivity and mechanism study. *Green Chemistry*, vol. 17, n°7, p. 4037-4044.
- Duarte, W. F., Amorim, J. C., de Assis Lago, L., Dias, D. R. et Schwan, R. F. (2011) Optimization of Fermentation Conditions for Production of the Jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*) Spirit Using the Response Surface Methodology. *Journal of Food Science*, vol. 76, n°5, p. C782-C790.
- Duret, X., Fredon, E., Masson, E., Desharnais, L. et Gérardin, P. (2013) Optimization of acid pretreatment in order to increase the phenolic content of *Picea abies* bark by surface response methodology. *BioResources*, vol. 8, n°1, p. 1258-1273.
- Elumalai, S., Agarwal, B., Runge, T. M. et Sangwan, R. S. (2018) Advances in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Carbohydrate-Derived Fuel Precursors. *In* S. Kumar et R. K. Sani (dir.), *Biorefining of Biomass to Biofuels: Opportunities and Perception, Biofuel and Biorefinery Technologies* (p. 87-116). Cham : Springer International Publishing.

- Emmons, W. D. et Lucas, G. B. (1955) Peroxytrifluoroacetic Acid. V. The Oxidation of Ketones to Esters¹.
Journal of the American Chemical Society, vol. 77, n°8, p. 2287-2288.
- Fagan, R. D., Grethlein, H. E., Converse, A. O. et Porteous, A. (1971) Kinetics of the acid hydrolysis of
cellulose found in paper refuse. Environmental Science & Technology, vol. 5, n°6, p. 545-547.
- Figueiredo, J. L. (2013) Functionalization of porous carbons for catalytic applications. Journal of Materials
Chemistry A, vol. 1, n°33, p. 9351-9364.
- Filiciotto, L., Balu, A. M., Van der Waal, J. C. et Luque, R. (2018) Catalytic insights into the production of
biomass-derived side products methyl levulinate, furfural and humins. Catalysis Today, Selected
Contributions to the Symposium on Catalysts & Catalytic Technologies for Conversion of Biomass
& Its Derivatives (252nd ACS Meeting and Exposition, Philadelphia, PA), vol. 302, p. 2-15.
- Foglia, T. A. et Barr, P. A. (1976) Decarbonylation dehydration of fatty acids to alkenes in the presence of
transition metal complexes. Journal of the American Oil Chemists Society, vol. 53, n°12, p.
737-741.
- Garves, K. (1988) Acid Catalyzed Degradation of Cellulose in Alcohols. Journal of Wood Chemistry and
Technology, vol. 8, n°1, p. 121-134.
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M. et Heeres, H. J. (2007) Kinetic Study on the Acid-Catalyzed Hydrolysis of
Cellulose to Levulinic Acid. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 46, n°6, p.
1696-1708.
- Gladiali, S. et Alberico, E. (2006) Asymmetric transfer hydrogenation : chiral ligands and applications.
Chemical Society Reviews, vol. 35, n°3, p. 226-236.
- Goh, C. S., Lee, K. T. et Bhatia, S. (2010) Hot compressed water pretreatment of oil palm fronds to
enhance glucose recovery for production of second generation bio-ethanol. Bioresource
Technology, vol. 101, n°19, p. 7362-7367.

- Goldstein, I. S. (North C. S. U. et Easter, J. M. (1992) An improved process for converting cellulose to ethanol. Tappi journal (USA).
- Grathwohl, M. (2018) World Energy Supply: Resources - Technologies - Perspectives. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Gupta, G. K. (2010) Development of Bark-based Environmental-friendly Composite Panels (Thesis).
- Hamelinck, C. N., Hooijdonk, G. van et Faaij, A. P. (2005) Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass and Bioenergy, vol. 28, n°4, p. 384-410.
- Hayashi, H., Nishi, H., Watanabe, Y. et Okazaki, T. (1981) Selective conversion of nitriles to amides over suspended copper catalysts. Journal of Catalysis, vol. 69, n°1, p. 44-50.
- Hayes, D. J. (2009) An examination of biorefining processes, catalysts and challenges. Catalysis Today, CATALYSIS FROM ART TO SCIENCE: Special Issue in Honour of the Contribution of Julian Ross to the Advancement of Catalysis Science, vol. 145, n°1, p. 138-151.
- Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Kim, J. et Fernando, W. J. N. (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. Applied Catalysis A: General, vol. 363, n°1, p. 1-10.
- Horvat, J., Klaić, B., Metelko, B. et Šunjić, V. (1985) Mechanism of levulinic acid formation. Tetrahedron Letters, vol. 26, n°17, p. 2111-2114.
- Hu, Y., Dong, L., Shen, M., Liu, D., Wang, J., Ding, W. et Chen, Y. (2001) Influence of supports on the activities of copper oxide species in the low-temperature NO+CO reaction. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 31, n°1, p. 61-69.
- Huang, Y.-B., Yang, T., Lin, Y.-T., Zhu, Y.-Z., Li, L.-C. et Pan, H. (2018) Facile and high-yield synthesis of methyl levulinate from cellulose. Green Chemistry, vol. 20, n°6, p. 1323-1334.

- Ikariya, T. et Blacker, A. J. (2007) Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones with Bifunctional Transition Metal-Based Molecular Catalysts. *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n°12, p. 1300-1308.
- Islam, K., Das, D. K. et Khan, A. T. (2014) Hydrated ferric sulfate catalyzed synthesis of 5,6-unsubstituted 1,4-dihydropyridines using three-component reaction. *Tetrahedron Letters*, vol. 55, n°41, p. 5613-5617.
- J. Climent, M., Corma, A. et Iborra, S. (2014) Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, vol. 16, n°2, p. 516-547.
- Jeya, M., Kalyani, D., Dhiman, S. S., Kim, H., Woo, S., Kim, D. et Lee, J.-K. (2012) Saccharification of woody biomass using glycoside hydrolases from *Stereum hirsutum*. *Bioresource Technology*, vol. 117, n°Supplement C, p. 310-316.
- Jin, C., Yao, M., Liu, H., Lee, C. F. et Ji, J. (2011) Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n°8, p. 4080-4106.
- Jones, D. T. et Woods, D. R. (1986) Acetone-butanol fermentation revisited. *Microbiological Reviews*, vol. 50, n°4, p. 484-524.
- Joshi, H., Moser, B. R., Toler, J., Smith, W. F. et Walker, T. (2011) Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n°7, p. 3262-3266.
- Khusnutdinov, R. I., Baiguzina, A. R., Smirnov, A. A., Mukminov, R. R. et Dzhemilev, U. M. (2007) Furfuryl alcohol in synthesis of levulinic acid esters and difurylmethane with Fe and Rh complexes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 80, n°10, p. 1687-1690.
- Kim, S. et Dale, B. E. (2011) Indirect land use change for biofuels: Testing predictions and improving analytical methodologies. *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n°7, p. 3235-3240.

- Klankermayer, J., Wesselbaum, S., Beydoun, K. et Leitner, W. (2016) Selective Catalytic Synthesis Using the Combination of Carbon Dioxide and Hydrogen: Catalytic Chess at the Interface of Energy and Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, n°26, p. 7296-7343.
- Klass, D. L. (1998) *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Elsevier.
- Kohli, K., Prajapati, R. et Sharma, B. K. (2019) Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries. *Energies*, vol. 12, n°2, p. 233.
- Koullas, D. P., Christakopoulos, P. F., Kekos, D., Koukios, E. G. et Macris, B. J. (1993) Effect of alkali delignification on wheat straw saccharification by fusarium oxysporum cellulases. *Biomass and Bioenergy*, vol. 4, n°1, p. 9-13.
- Kushwaha, D., Srivastava, N., Mishra, I., Upadhyay, S. et Mishra, P. (2018) Recent trends in biobutanol production. *Reviews in Chemical Engineering*.
- Lappalainen, K., Kuorikoski, E., Vanvyve, E., Dong, Y., Kärkkäinen, J., Niemelä, M. et Lassi, U. (2019) Brønsted and Lewis acid catalyzed conversion of pulp industry waste biomass to levulinic acid. *Bioresources*, vol. 14, n°3.
- Laser, M., Schulman, D., Allen, S. G., Lichwa, J., Antal, M. J. et Lynd, L. R. (2002) A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, vol. 81, n°1, p. 33-44.
- Laurencin, D., Almora-Barrios, N., de Leeuw, N. H., Gervais, C., Bonhomme, C., Mauri, F., Chrzanowski, W., Knowles, J. C., Newport, R. J., Wong, A., Gan, Z. et Smith, M. E. (2011) Magnesium incorporation into hydroxyapatite. *Biomaterials*, vol. 32, n°7, p. 1826-1837.
- Le Van Mao, R., Zhao, Q., Dima, G. et Petraccone, D. (2011) 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 Letters*, vol. 141, n°2, p. 271-276.

- Lee, A., Chaibakhsh, N., Rahman, M. B. A., Basri, M. et Tejo, B. A. (2010) Optimized enzymatic synthesis of levulinate ester in solvent-free system. *Industrial Crops and Products*, vol. 32, n°3, p. 246-251.
- Li, H., Peng, L., Lin, L., Chen, K. et Zhang, H. (2013a) Synthesis, isolation and characterization of methyl levulinate from cellulose catalyzed by extremely low concentration acid. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, n°6, p. 895-901.
- Li, H., Peng, L., Lin, L., Chen, K. et Zhang, H. (2013b) Synthesis, isolation and characterization of methyl levulinate from cellulose catalyzed by extremely low concentration acid. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 22, n°6, p. 895-901.
- Li, X., Mupondwa, E., Panigrahi, S., Tabil, L., Sokhansanj, S. et Stumborg, M. (2012) A review of agricultural crop residue supply in Canada for cellulosic ethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n°5, p. 2954-2965.
- Lim, J. S., Abdul Manan, Z., Wan Alwi, S. R. et Hashim, H. (2012) A review on utilisation of biomass from rice industry as a source of renewable energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n°5, p. 3084-3094.
- Lomba, L., Lafuente, C., García-Mardones, M., Gascón, I. et Giner, B. (2013a) Thermophysical study of methyl levulinate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 65, p. 34-41.
- Lomba, L., Lafuente, C., García-Mardones, M., Gascón, I. et Giner, B. (2013b) Thermophysical study of methyl levulinate. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 65, p. 34-41.
- Long, W. et Jones, C. W. (2011) Hybrid Sulfonic Acid Catalysts Based on Silica-Supported Poly(Styrene Sulfonic Acid) Brush Materials and Their Application in Ester Hydrolysis. *ACS Catalysis*, vol. 1, n°7, p. 674-681.
- López-Suárez, F. E., Bueno-López, A. et Illán-Gómez, M. J. (2008) Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 84, n°3, p. 651-658.

- Lundgaard, L. E., Hansen, W., Linhjell, D. et Painter, T. J. (s.d.) Aging of Oil-Impregnated Paper in Power Transformers. *IEEE Transactions on Power Delivery*, vol. 19, n°1, p. 230-239.
- Maier, W. F., Roth, W., Thies, I. et Schleyer, P. V. R. (1982) Hydrogenolysis, IV. Gas phase decarboxylation of carboxylic acids. *Chemische Berichte*, vol. 115, n°2, p. 808-812.
- Malester, I. A., Green, M. et Shelef, G. (1992) Kinetics of dilute acid hydrolysis of cellulose originating from municipal solid wastes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, n°8, p. 1998-2003.
- Mao, R. L. V. (2013) Catalytic conversion of ligno-cellulosic biomass into fuels and chemicals.
- Martínez Aguilar, M., Duret, X., Ghislain, T., Minh, D. P., Nzihou, A. et Lavoie, J.-M. (2020a) A simple process for the production of fuel additives using residual lignocellulosic biomass. *Fuel*, vol. 264, p. 116702.
- Martínez Aguilar, M., Duret, X., Ghislain, T., Minh, D. P., Nzihou, A. et Lavoie, J.-M. (2020b) Production of fuel additives by direct conversion of softwood bark using a cheap metal salt. *Energy Conversion and Management*: X, p. 100049.
- martinez, M., Duret, X., Pham Minh, D., Nzihou, A. et Lavoie, J.-M. (2019) Conversion of lignocellulosic biomass in biobutanol by a NOVEL thermal process. *International Journal of Energy Production and Management*, vol. 4, p. 298-310.
- Mathe', F., Castanet, Y., Mortreux, A. et Petit, F. (1991) Synthesis of 2-butanone from ethylene and methyl formate catalysed by rhodium-iodide complexes. *Tetrahedron Letters*, vol. 32, n°32, p. 3989-3992.
- Mellmer, M. A., Gallo, J. M. R., Martin Alonso, D. et Dumesic, J. A. (2015) Selective Production of Levulinic Acid from Furfuryl Alcohol in THF Solvent Systems over H-ZSM-5. *ACS Catalysis*, vol. 5, n°6, p. 3354-3359.
- Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (s.d.) MERN.

- Mironenko, R. M., Talsi, V. P., Gulyaeva, T. I., Trenikhin, M. V. et Belskaya, O. B. (2019) Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: effect of the support on the reaction routes. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 126, n°2, p. 811-827.
- Mohammad Fauzi, A. H. et Saidina Amin, N. A. (2013) Optimization of oleic acid esterification catalyzed by ionic liquid for green biodiesel synthesis. *Energy Conversion and Management*, vol. 76, p. 818-827.
- Moldoveanu, S. C. (2009) *Pyrolysis of Organic Molecules: Applications to Health and Environmental Issues*. Elsevier.
- Moldoveanu, S. C. (2010) Chapter 17 Pyrolysis of Carboxylic Acids. *In* Serban C. Moldoveanu (dir.), *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, Pyrolysis of Organic Molecules with Applications to Health and Environmental Issues* (Vol. 28, p. 471-526). Elsevier.
- Mulder, G. J. (1840) Untersuchungen über die Humussubstanzen. *Journal für Praktische Chemie*, vol. 21, n°1, p. 203-240.
- Mussatto, S. I. (2016) *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier.
- Nador, F., Volpe, M. A., Alonso, F., Feldhoff, A., Kirschning, A. et Radivoy, G. (2013) Copper nanoparticles supported on silica coated maghemite as versatile, magnetically recoverable and reusable catalyst for alkyne coupling and cycloaddition reactions. *Applied Catalysis A: General*, vol. 455, p. 39-45.
- Nagappa, B. et Chandrappa, G. T. (2007) Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 106, n°1, p. 212-218.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. et Dalai, A. K. (2010) Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, n°2, p. 578-597.

- Nanda, S., Golemi-Kotra, D., McDermott, J. C., Dalai, A. K., Gökalp, I. et Kozinski, J. A. (2017) Fermentative production of butanol: Perspectives on synthetic biology. *New Biotechnology*, vol. 37, p. 210-221.
- Nandiwale, K. Y., Yadava, S. K. et Bokade, V. V. (2014) Production of octyl levulinate biolubricant over modified H-ZSM-5: Optimization by response surface methodology. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 23, n°4, p. 535-541.
- Ndaba, B., Chiyanzu, I. et Marx, S. (2015) n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnology Reports*, vol. 8, p. 1-9.
- Ndou, A. S., Plint, N. et Coville, N. J. (2003) Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, vol. 251, n°2, p. 337-345.
- Nelson, W. L. et Engelder, C. J. (1926) The Thermal Decomposition of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 30, n°4, p. 470-475.
- Ning, J., Xu, J., Liu, J., Miao, H., Ma, H., Chen, C., Li, X., Zhou, L. et Yu, W. (2007) A remarkable promoting effect of water addition on selective hydrogenation of p-chloronitrobenzene in ethanol. *Catalysis Communications*, vol. 8, n°11, p. 1763-1766.
- Noshadi, I., Amin, N. A. S. et Parnas, R. S. (2012) Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM). *Fuel*, vol. 94, p. 156-164.
- Olson, E. S., Kjelden, M. R., Schlag, A. J. et Sharma, R. K. (2001) Levulinate Esters from Biomass Wastes. *Chemicals and Materials from Renewable Resources*, ACS Symposium Series (Vol. 1-0, Vol. 784, p. 51-63). American Chemical Society.
- Oosthuizen, R. S. et Nyamori, V. O. (2011) Carbon Nanotubes as Supports for Palladium and Bimetallic Catalysts for Use in Hydrogenation Reactions. Text, Johnson Matthey.
- Paul, B. J. (2013) Enhanced pyruvate to 2,3-butanediol conversion in lactic acid bacteria.

- Peng, L., Lin, L. et Li, H. (2012a) Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose. *Industrial Crops and Products*, vol. 40, p. 136-144.
- Peng, L., Lin, L. et Li, H. (2012b) Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose. *Industrial Crops and Products*, vol. 40, n°Supplement C, p. 136-144.
- Peng, L., Lin, L., Li, H. et Chen, K. (2013) Acid-Catalyzed Direct Synthesis of Methyl Levulinate from Paper Sludge in Methanol Medium. *BioResources*, vol. 8, n°4, p. 5895-5907.
- Peng, L., Lin, L., Li, H. et Yang, Q. (2011a) Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. *Applied Energy*, vol. 88, n°12, p. 4590-4596.
- Peng, L., Lin, L., Li, H. et Yang, Q. (2011b) Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts. *Applied Energy*, vol. 88, n°12, p. 4590-4596.
- Peng, L., Lin, L., Zhang, J., Shi, J. et Liu, S. (2011) Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate. *Applied Catalysis A: General*, vol. 397, n°1, p. 259-265.
- Pereira, L. G., Dias, M. O. S., Mariano, A. P., Maciel Filho, R. et Bonomi, A. (2015) Economic and environmental assessment of n-butanol production in an integrated first and second generation sugarcane biorefinery: Fermentative versus catalytic routes. *Applied Energy*, vol. 160, p. 120-131.
- Pérez-Mayoral, E., Calvino-Casilda, V. et Soriano, E. (2016) Metal-supported carbon-based materials: opportunities and challenges in the synthesis of valuable products. *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, n°5, p. 1265-1291.
- Phan, T. S., Sane, A. R., Rêgo de Vasconcelos, B., Nzihou, A., Sharrock, P., Grouset, D. et Pham Minh, D. (2018) Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 224, p. 310-321.
- Pierson, Y., Bobbink, F. et Yan, N. (2013) Alcohol Mediated Liquefaction of Lignocellulosic Materials: A Mini Review. *Chemical Engineering and Process Techniques*, vol. 1, p. 1014-1018.

- Prasad, K., Jiang, X., Slade, J. S., Clemens, J., Repič, O. et Blacklock, T. J. (2005) New Trends in Palladium-Catalyzed Transfer Hydrogenations Using Formic Acid. *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 347, n°14, p. 1769-1773.
- Prezelj, M., Koog, W. et Dettmer, M. (Edeleanu G. (1988) Sec-butanol by direct hydration. *Hydrocarbon Process.; (United States)*, vol. 67:11.
- Products | GFBiochemicals (s.d.).
- Rakopoulos, D. C., Rakopoulos, C. D., Papagiannakis, R. G. et Kyritsis, D. C. (2011) Combustion heat release analysis of ethanol or n-butanol diesel fuel blends in heavy-duty DI diesel engine. *Fuel*, vol. 90, n°5, p. 1855-1867.
- Rataboul, F. et Essayem, N. (2011a) Cellulose Reactivity in Supercritical Methanol in the Presence of Solid Acid Catalysts: Direct Synthesis of Methyl-levulinate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n°2, p. 799-805.
- Rataboul, F. et Essayem, N. (2011b) Cellulose Reactivity in Supercritical Methanol in the Presence of Solid Acid Catalysts: Direct Synthesis of Methyl-levulinate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 50, n°2, p. 799-805.
- Rego de Vasconcelos, B., Pham Minh, D., Sharrock, P. et Nzihou, A. (2018) Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. *Catalysis Today, Proceedings of CCE-2017*, vol. 310, p. 107-115.
- Rice, R. W., Sanyal, A. K., Elrod, A. C. et Bata, R. M. (1991) Exhaust Gas Emissions of Butanol, Ethanol, and Methanol-Gasoline Blends. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol. 113, n°3, p. 377-381.
- Romaní, A., Larramendi, A., Yáñez, R., Cancela, Á., Sánchez, Á., Teixeira, J. A. et Domingues, L. (2019) Valorization of Eucalyptus nitens bark by organosolv pretreatment for the production of advanced biofuels. *Industrial Crops and Products*, vol. 132, p. 327-335.

- Saeman, J. F. (1945) Kinetics of Wood Saccharification - Hydrolysis of Cellulose and Decomposition of Sugars in Dilute Acid at High Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 37, n°1, p. 43-52.
- Saha, B. C. (2003) Hemicellulose bioconversion. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, vol. 30, n°5, p. 279-291.
- Saha, B. C. et Bothast, R. J. (1999) Pretreatment and enzymatic saccharification of corn fiber. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 76, n°2, p. 65-77.
- Santacesaria, E., Carotenuto, G., Tesser, R. et Di Serio, M. (2012) Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. *Chemical Engineering Journal*, vol. 179, p. 209-220.
- Santen, R. A. van et Neurock, M. (2009) *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*. John Wiley & Sons.
- Sasidharan, M., Hegde, S. G. et Kumar, R. (1998) Surface acidity of Al-, Ga- and Fe-silicate analogues of zeolite NCL-1 characterized by FTIR, TPD (NH₃) and catalytic methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 24, n°1, p. 59-67.
- Schmidt, A. S. et Thomsen, A. B. (1998) Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresource Technology*, vol. 64, n°2, p. 139-151.
- Schneider, U. A. et McCarl, B. A. (2003) Economic Potential of Biomass Based Fuels for Greenhouse Gas Emission Mitigation. *Environmental and Resource Economics*, vol. 24, n°4, p. 291-312.
- Scotti, N., Psaro, R., Ravasio, N. et Zaccheria, F. (2014) A new Cu-based system for formic acid dehydrogenation. *RSC Advances*, vol. 4, n°106, p. 61514-61517.
- Serp, P. et Figueiredo, J. L. (2009) *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & Sons.
- Shahir, S. A., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Imran, A., Fattah, I. M. R. et Sanjid, A. (2014) Feasibility of diesel–biodiesel–ethanol/bioethanol blend as existing CI engine fuel: An assessment of

- properties, material compatibility, safety and combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, p. 379-395.
- Stakheev, A. Y. et Kustov, L. M. (1999) Effects of the support on the morphology and electronic properties of supported metal clusters: modern concepts and progress in 1990s. *Applied Catalysis A: General*, vol. 188, n°1, p. 3-35.
- Steinfeld, J. I. (2006a) Energy futures and green chemistry: competing for carbon. *Sustainability Science*, vol. 1, n°1, p. 123-126.
- Steinfeld, J. I. (2006b) Energy futures and green chemistry: competing for carbon. *Sustainability Science*, vol. 1, n°1, p. 123-126.
- Stevens, C. V. et Verhé, R. (2004) *Renewable Bioresources: Scope and Modification for Non-Food Applications*. John Wiley & Sons.
- Stöcker, M. (2008) Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n°48, p. 9200-9211.
- Strohmeier, B. R., Levden, D. E., Field, R. S. et Hercules, D. M. (1985) Surface spectroscopic characterization of CuAl₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, vol. 94, n°2, p. 514-530.
- Sun, R. (2010) *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*. Elsevier.
- Szulczyk, K. (2010) Which is a better transportation fuel - Butanol or ethanol? *International Journal of Energy and Environment*, vol. 1.
- Taherzadeh, M. J. et Karimi, K. (2007) Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials : A review. *BioResources*, vol. 2, n°3, p. 472-499.

- Tan, J., Liu, Q., Chen, L., Wang, T., Ma, L. et Chen, G. (2017) Efficient production of ethyl levulinate from cassava over $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst in ethanol–water system. *Journal of Energy Chemistry*, vol. 26, n°1, p. 115-120.
- Thamsiriroj, T. et Murphy, J. D. (2011) A critical review of the applicability of biodiesel and grass biomethane as biofuels to satisfy both biofuel targets and sustainability criteria. *Applied Energy*, vol. 88, n°4, p. 1008-1019.
- Thevenon, A., Frost-Pennington, E., Weijia, G., Dalebrook, A. F. et Laurenczy, G. (2014) Formic Acid Dehydrogenation Catalysed by Tris(TPPTS) Ruthenium Species: Mechanism of the Initial “Fast” Cycle. *ChemCatChem*, vol. 6, n°11, p. 3146-3152.
- Timokhin, B. V., Baransky, V. A. et Eliseeva, G. D. (1999) Levulinic acid in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, vol. 68, n°1, p. 73-84.
- Tiong, Y. W., Yap, C. L., Gan, S. et Yap, W. S. P. (2020) Kinetic and thermodynamic studies of oil palm mesocarp fiber cellulose conversion to levulinic acid and upgrading to ethyl levulinate via indium trichloride-ionic liquids. *Renewable Energy*, vol. 146, p. 932-943.
- Tominaga, K., Mori, A., Fukushima, Y., Shimada, S. et Sato, K. (2011a) Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. *Green Chemistry*, vol. 13, n°4, p. 810-812.
- Tominaga, K., Mori, A., Fukushima, Y., Shimada, S. et Sato, K. (2011b) Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose. *Green Chemistry*, vol. 13, n°4, p. 810-812.
- Vera Candioti, L., De Zan, M. M., Cámara, M. S. et Goicoechea, H. C. (2014) Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, vol. 124, p. 123-138.
- Vyver, S. V. de, Thomas, J., Geboers, J., Keyzer, S., Smet, M., Dehaen, W., Jacobs, P. A. et Sels, B. F. (2011) Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates

- with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s. *Energy & Environmental Science*, vol. 4, n°9, p. 3601-3610.
- Wainwright, M. S. et Trimm, D. L. (1995) Methanol synthesis and water-gas shift reactions on Raney copper catalysts. *Catalysis Today, Recent Advances in C1 Chemistry*, vol. 23, n°1, p. 29-42.
- Wan, H., Vitter, A., Chaudhari, R. V. et Subramaniam, B. (2014) Kinetic investigations of unusual solvent effects during Ru/C catalyzed hydrogenation of model oxygenates. *Journal of Catalysis*, vol. 309, p. 174-184.
- Wan Omar, W. N. N. et Saidina Amin, N. A. (2011) Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology. *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n°3, p. 1329-1338.
- Wang, X., Meng, Q., Gao, L., Jin, Z., Ge, J., Liu, C. et Xing, W. (2018) Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, n°14, p. 7055-7071.
- Watanabe, Y., Ohta, T. et Tsuji, Y. (1982) Ruthenium-catalyzed Reduction of Carbonyl Compounds Using Formic Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 55, n°8, p. 2441-2444.
- Wie, L., Li, X., Yanxun, L., Tingliang, L. et Guoji, L. (2013) Process Variables of the Esterification Reaction of 3-Pentadecylphenol and Acryloyl Chloride Catalyzed by an Ionic Liquid. *Chemical Engineering & Technology*, vol. 36, n°4, p. 559-566.
- Wiener, H., Blum, J., Feilchenfeld, H., Sasson, Y. et Zalmanov, N. (1988) The heterogeneous catalytic hydrogenation of bicarbonate to formate in aqueous solutions. *Journal of Catalysis*, vol. 110, n°1, p. 184-190.
- Wiener, H., Zaidman, B. et Sasson, Y. (1989a) Storage of energy by solutions of alkali formate salts. *Solar Energy*, vol. 43, n°5, p. 291-296.

- Wiener, H., Zaidman, B. et Sasson, Y. (1989b) Application of aqueous formate salts as hydrogen donors in reduction processes: A techno-economic comparison with pressurized and electrically generated hydrogen gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 14, n°6, p. 365-370.
- Williams, R., Crandall, R. S. et Bloom, A. (1978) Use of carbon dioxide in energy storage. *Applied Physics Letters*, vol. 33, n°5, p. 381-383.
- Wu, X., Fu, J. et Lu, X. (2012a) One-pot preparation of methyl levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol. *Carbohydrate Research*, vol. 358, p. 37-39.
- Wu, X., Fu, J. et Lu, X. (2012b) One-pot preparation of methyl levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol. *Carbohydrate Research*, vol. 358, n°Supplement C, p. 37-39.
- Xing, C., Deng, J., Zhang, S. Y., Riedl, B. et Cloutier, A. (2006) Impact of bark content on the properties of medium density fiberboard (MDF) in four species grown in eastern Canada. *Forest Products Journal*, vol. 56, n°3, p. 64-69.
- Xu, W., Al-Shahrani, F. M., Bourane, A. et Vogel, S. R. (2013) Process for the hydration of mixed butenes to produce mixed alcohols.
- Ya'aini, N., Amin, N. A. S. et Asmadi, M. (2012) Optimization of levulinic acid from lignocellulosic biomass using a new hybrid catalyst. *Bioresource Technology*, vol. 116, p. 58-65.
- Yoon, S.-Y., Han, S.-H. et Shin, S.-J. (2014) The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. *Energy*, vol. 77, p. 19-24.
- Zhang, J., Wu, S., Li, B. et Zhang, H. (2012a) Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem*, vol. 4, n°9, p. 1230-1237.
- Zhang, J., Wu, S., Li, B. et Zhang, H. (2012b) Advances in the Catalytic Production of Valuable Levulinic Acid Derivatives. *ChemCatChem*, vol. 4, n°9, p. 1230-1237.

- Zhou, L., Zou, H., Nan, J., Wu, L., Yang, X., Su, Y., Lu, T. et Xu, J. (2014a) Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a simple, cheap and efficient catalyst. *Catalysis Communications*, vol. 50, p. 13-16.
- Zhou, L., Zou, H., Nan, J., Wu, L., Yang, X., Su, Y., Lu, T. et Xu, J. (2014b) Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a simple, cheap and efficient catalyst. *Catalysis Communications*, vol. 50, p. 13-16.
- Zhu, C., Fang, Z., Su, T., Li, X. et Liu, Q. (2018) Cellulase immobilized on mesoporous biochar synthesized by ionothermal carbonization of cellulose. *Cellulose*, vol. 25.

SUMMARY

Biobutanol production from lignocellulose : A new thermochemical procedure

In the last years, the energy demand has increased and a large percentage of this energy is obtained from fossil fuels, but the use of these fuels has generated CO₂ emissions and environmental pollution. For this reason, this research was focused on the use of alternative energies from lignocellulosic biomass to produce renewal fuels decreasing CO₂ gas emissions. Canada is a country with high quantities of lignocellulosic biomass which can represent a cheap source for the high value added molecules and fuels production. The first part of the study focuses on the kinetic study of the production of methyl levulinate and levulinic acid from cellulose with a homogeneous catalyst (H₂SO₄). The second part study the conversion of cellulose to levulinates (platform molecule) using a homogeneous catalyst and a heterogeneous catalyst (Al₂(SO₄)₃). The third part is devoted to study the hydrolysis of methyl levulinate to levulinic acid using copper-based catalysts. Analytical techniques such as SEM, XRD, TPX were used to study the supported catalysts and understand their effect on the reaction. The fourth part of the project relates to the study of the production of 2-butanol from lignocellulosic biomass through the production of methyl levulinate and levulinic acid which are platform molecules and potentially substitutes for biodiesel. Thereafter, the levulinic acid is decarboxylated to 2-butanone and the latter is reduced to 2-butanol using bifunctional catalysts (such as Ru/C and Pt/C) under mild conditions. All of this work contributes to understanding the reactions of the new butanol production process.

Keywords: Cellulose, Lignocellulosic biomass, Hydrolysis, Pyrolysis, Hydrogenation, Biobutanol.

Production de biobutanol à partir de lignocellulose : un nouveau procédé thermochimique

La demande d'énergie au cours des dernières années a augmenté et un grand pourcentage de l'énergie est dérivée des combustibles fossiles, mais l'utilisation de ces carburants a généré des émissions de CO₂ et de la pollution environnementale. Pour ce problème, on a mené des recherches sur l'utilisation des énergies alternatives à partir de biomasse lignocellulosique pour produire des carburants qui réduisent les émissions de CO₂. Le Canada est un pays avec une abondance de résidus lignocellulosiques qui sont une source pour la production de différents produits chimiques. La première partie de l'étude se concentre sur l'étude cinétique de la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique à partir de la cellulose avec un catalyseur homogène (H₂SO₄). La deuxième partie porte sur la conversion de la cellulose en lévulinates (molécule plateforme) en utilisant un catalyseur homogène (H₂SO₄) et un catalyseur solide (Al₂(SO₄)₃). La troisième partie se consacre sur l'étude de l'hydrolyse du lévulinate de méthyle en acide lévulinique en utilisant des catalyseurs à base de cuivre. Des techniques d'analyse tels que le SEM, XRD, TPX ont été utilisés pour étudier les catalyseurs supportés et comprendre leur effet sur la réaction. La quatrième partie du projet porte sur l'étude des résultats obtenus des différentes réactions réalisées pour la production du 2-butanol à partir de la biomasse lignocellulosique en passant par la production du lévulinate de méthyle et de l'acide lévulinique qui sont des molécules plateforme et potentiellement substituées au biodiesel. Par la suite, l'acide lévulinique est décarboxylé en 2-butanone et le dernier est réduit en 2-butanol en utilisant des catalyseurs bifonctionnels (tel que le Ru / C et le Pt / C) en conditions douces. L'ensemble de ces travaux contribuent à la compréhension des réactions du nouveau procédé de production du butanol.

Mots-clés : Cellulose, Biomasse lignocellulosique, Hydrolyse, Pyrolyse, Hydrogénation, Biobutanol.