HAL
open science

Conversion catalytique du furfural en alkyl lévulinate en milieu concentré

Tony Billoré

To cite this version:

Tony Billoré. Conversion catalytique du furfural en alkyl lévulinate en milieu concentré. Catalyse. Université de Poitiers, 2021. Français. NNT : 2021POIT2268 . tel-03471048

HAL Id: tel-03471048

https://theses.hal.science/tel-03471048v1

Submitted on 8 Dec 2021

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

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École Doctorale :
Chimie Écologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

BILLORÉ Tony

****

Conversion catalytique du furfural en alkyl lévulinate en milieu concentré

****

Directeur de Thèse : JÉRÔME François
Co-directrice : DE OLIVEIRA VIGIER Karine

****

Soutenue le 30.04.2021

devant la Commission d'Éxamen

****

JURY

Rapporteurs :

COGNET Patrick Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse, INP-ENSIACET
LEN Christophe Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, ENSCP

Éxaminateurs :

TANCHOUX Nathalie Chargée de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier, ICGM
JÉRÔME François Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers, IC2MP
DE OLIVEIRA VIGIER Karine Professeure, Université de Poitiers, IC2MP

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Chimie organique, minérale et industrielle

École Doctorale Chimie Écologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Présentée et soutenue par

BILLORÉ Tony

Le 30/04/2021

Conversion catalytique du furfural en alkyl lévulinate en milieu concentré

Directeur de thèse : JÉRÔME François

Co-directrice de thèse : DE OLIVEIRA VIGIER Karine

JURY :

COGNET Patrick	Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse, INP-ENSIACET	Rapporteur
LEN Christophe	Professeur, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, ENSCP	Rapporteur
TANCHOUX Nathalie	Chargée de recherche CNRS, Institut Charles Gerhardt Montpellier, ICGM	Examinatrice
DE OLIVEIRA VIGIER Karine	Professeure, Université de Poitiers, IC2MP	Examinatrice
JÉRÔME François	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers, IC2MP	Directeur de thèse

UMR 7285 CNRS – Université de Poitiers – SFA
4 rue Michel Brunet – B27 – TSA 51106 – 86073 Poitiers Cedex 9 France

Remerciements

Il n'y a pas d'usage, de tradition, ou d'exercice plus personnel que les remerciements lors de la rédaction d'un manuscrit de thèse. C'est donc tout naturellement que je me prête à cette coutume, non sans un émois tout particulier.

Je remercie, bien évidemment, ceux sans qui cette thèse n'aurait pas pu commencer, Karine DE OLIVERA VIGIER et François JERÔME. Tous deux ont su m'accompagner malgré les circonstances et un emploi du temps hors du commun. Je remercie tous les membres du jury, pour le temps qu'ils m'ont accordé, leur expertise et le jugement éclairé dont ils feront part pour évaluer mes travaux.

Je vais m'attarder, sans surprise, sur les personnes qui m'ont aidé à avancer, à traverser cette épreuve. Tous ceux sans qui l'issue de cette entreprise aurait, très certainement, été tout autre.

Je souhaiterais tout d'abord remercier Nathalie, qui a su m'épauler pendant de longs mois, qui m'a permis d'en apprendre plus sur moi-même et qui m'a aidé à grandir tout le long de ce voyage. Merci beaucoup pour les précieux conseils que tu as su me donner. Je te souhaite d'être heureuse et de réussir, tu le mérites bien plus que tu ne l'imagines.

Un grand merci à tous mes amis de longue date ; Mathilde (que de pavés écrits...), Gauthier (que de parties perdues...), Maxime (Whoop Whoop Whoop Whoop ! 🐙), Paul (force et houblon mon ami), Vivian (tu pourras corriger ma grammaire si tu t'ennuies), Guillaume (incroyable Mr Potter !).

Les amis qui ont pris part à l'aventure en cours de route et qui n'ont pas forcément connu la meilleure part de ma personne, mais avec qui les moments partagés étaient toujours délicieux ; Quentin (on se reverra), Isaline (on attend les cannelés), Hang (essaye de varier tes repas quand même), Anaelle (bientôt ton tour !), Enzo (vraiment dommage pour ton doigt), Alexandre, Stevenson, Fabiola. Courage aux futurs docteurs !

Karine, merci pour le soutien sans faille, l'aide précieuse et les discussions musicales toujours instructives, ainsi que les après-midis tranquilles dans cette mer agitée. Dimitri, j'aurais dû venir vous voir jouer plus souvent et aussi prendre le temps de vous rejoindre. Michel, on ne s'est pas beaucoup côtoyé, mais ta sagesse et ta vision des choses m'ont bien aidé lors de ma première tentative.

On oublie souvent nos débuts, étrangement, ce n'est pas mon cas. Je remercie donc Samadan, avec qui j'aurais souhaité passer beaucoup plus de temps. Que tes projets soient une réussite, j'espère que la France restera un bon souvenir pour toi. Nassim, je pense que tu es un excellent chercheur, courage à toi pour la suite (Hang se sent bien seul). Clément, je t'assure, ce n'est pas uniquement toi qui m'as convaincu de faire cette thèse. Courage pour la suite de ta carrière, tu mérites amplement de t'épanouir dans ton travail. Un grand merci à Ivan pour l'aide précieuse qu'il a donné au néophyte que j'étais, Néha (j'ai perdu la photo de ton verre), Shi, Ayman, Wahiba, Jailu, Raluka, Laura.

Un grand merci à toute l'équipe technique de l'IC2MP. Je pense parler d'une même voix au nom de tous pour vous dire que, sans vous, aucune recherche ne serait possible.

Me connaissant, j'oublie certainement bon nombre des personnes qui m'ont soutenu, veuillez m'en excuser.

Je dédie ce manuscrit et cette thèse à mes parents, à toute ma famille et à mon grand-père, qui a toujours gardé la tête haute et a aidé, jusqu'au bout, chacun d'entre nous. J'espère que cette épreuve vous rendra fiers.

Malgré les difficultés, liées en partie à la situation sanitaire actuelle, j'ose espérer que cette thèse, façonnée au cours de ces trois années, trouvera sa place dans l'océan de connaissance et de travail collaboratif que l'on appelle, Science.

Sommaire

Abréviations 10
Bibliographie 11
1 Introduction 13
2 La pétrochimie 14
2.1 Bref historique 14
2.2 Dépendance... 15
2.3 ... et risques 15
3 La biomasse 17
3.1 Qu'est-ce que la biomasse ? 17
3.2 Disponibilité 18
3.3 Composition des plantes 19
4 Utilisation de la biomasse 22
4.1 Source d'énergie 22
4.2 Carburants alternatifs 23
4.3 Utilisation en chimie 24
5 Furfural 26
5.1 Utilisation 26
5.2 Formation 27
6 Alcool furfurylique 33
6.1 Utilisation 33
6.2 Formation 33
6.3 Résinification de l'alcool furfurylique 42
7 Alkyl lévulinate 45
7.1 Utilisation 45
7.2 Formation 46
8 Objectifs de la thèse 58
Matériels et Méthodes 59
1 Description de l'appareillage 61
1.1 Réacteur d'hydrogénation 61
1.2 Montage d'alcoolyse 62
2 Description analyse chromatographie en phase gaz 63
2.1 Description de l'appareil 63

2.2 Préparation des échantillons 63
2.3 Gamme d'étalonnage 63
2.4 Description méthode A 65
2.5 Description méthode B 66
2.6 Analyse de chromatogramme et pics des produits principaux 67
2.7 Formation d'oligomères d'alcool furfurylique 68
3 Description d'autres analyses 69
3.1 Résonnance magnétique nucléaire : RMN 69
3.2 Chromatographie en phase gaz couplé spectrométrie de masse : GC-MS 69
3.3 Microscopie électronique en transmission : MET 69
3.4 Méthode Brunauer, Emmett et Teller : BET 69
3.5 Analyse thermique différentielle/Analyse thermogravimétrique : ATD/ATG 69
3.6 Spécrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif : ICP-OES 70
3.7 Analyse par détecteur de conductivité thermique d'absorption d'ammoniac : TCD-NH_3 70
4 Liste des produits utilisés 71
5 Synthèses de produits 72
5.1 Synthèse et purification des acétals 72
5.2 Synthèse et purification d'autres produits 73
5.3 Distillation et stockage du furfural et de l'alcool furfurylique 74
5.4 Méthode de réduction des catalyseurs d'hydrogénation 74
6 Calculs 76
6.1 Conversion, rendement et sélectivité 76
6.2 Quantité de catalyseur 76
Chapitre I : Hydrogénation du furfural 79
1 Formation d'acétals 81
1.1 Introduction 81
1.2 Hydrogénation d'acétal issu du furfural 82
2 Utilisation du catalyseur Ru/C pour l'hydrogénation du furfural 90
2.1 Introduction 90
2.2 Expériences préliminaires 92
2.3 Hydrogénation du furfural dans le *n*-butanol en présence de Ru/C 93
2.4 Influence de l'alcool sur l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C 94
2.5 Influence de la température sur l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C 98
2.6 Recyclage du catalyseur Ru/C pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol 100
2.7 Analyses du catalyseur Ru/C 102

3 Hydrogénation du furfural en présence de Ru/Al_2O_3 107
3.1 Introduction 107
3.2 Réduction du catalyseur 107
3.3 Influence du volume du milieu réactionnel 107
3.4 Influence de l'alcool 108
3.5 Influence de la concentration en furfural 109
3.6 Recyclage du catalyseur Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol 110
3.7 Analyses du catalyseur Ru/Al_2O_3 112
4 Conclusion 117
Chapitre II : Alcoolyse de l'alcool furfurylique 119
1 Butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de triflate de bismuth 121
1.1 Introduction 121
1.2 Essai préliminaire 122
1.3 Modélisation de la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de triflate de bismuth 123
1.4 Influence de la température sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique 127
1.5 Influence de l'eau sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique 129
1.6 Intermédiaire inconnu 131
1.7 Comparaison bibliographique sur l'intermédiaire inconnu 134
1.8 Stabilité du triflate de bismuth sous condition d'hydrogénation 137
1.9 Autres modèles cinétiques 139
1.10 Application du modèle cinétique retenu 146
2 Utilisation d'autres catalyseurs acides pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique 151
2.1 Comparaison de l'efficacité de sels de chlorure et HCl pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique 151
2.2 Études cinétiques de la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de sels de chlorure 154
2.3 Utilisation d'hydrochlorure de bétaïne pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique 162
2.4 Utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la butanolyse de l'alcool furfurylique 164
3 Conclusion 166
Chapitre III : Formation d'alkyl lévulinate à partir du furfural par la méthode one-pot 167
1 Dégradation des produits et réactifs 169
1.1 Impact des catalyseurs d'hydrogénation sur le furfural et l'alcool furfurylique 169
1.2 Conversion du butyl lévulinate en présence de triflate de bismuth 170

1.3 Conversion du furfural en présence de triflate de bismuth 170
1.4 Stabilité des alkyls lévulinates sous conditions d'hydrogénation 173
1.5 Problématique liée à la réaction one-pot batch 175
2 Combinaison de triflate de bismuth et de Ru/C pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate 176
2.1 Mise en place d'un plan d'expérience en présence de Ru/C et triflate de bismuth dans l'éthanol 176
2.2 Conversion du furfural en éthyl lévulinate en deux étapes 177
2.3 Empoisonnement de Ru/C par dégradation du furfural 178
2.4 Pollution du catalyseur d'hydrogénation Ru/C par la réaction d'alcoolyse 179
3 Analyse du Ru/C après réaction one-pot de conversion du furfural en éthyl lévulinate 182
3.1 Spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif 182
3.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller 183
3.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle 183
3.4 Microscopie électronique en transmission 186
4 Utilisation de Ru/Al_2O_3 en tant que catalyseur d'hydrogénation pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate 187
4.1 Combinaison de triflate de bismuth et de Ru/Al_2O_3 pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate 187
4.2 Combinaisons de catalyseurs d'alcoolyse différents et de Ru/Al_2O_3 pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate 191
4.3 Compatibilité du catalyseur Ru/Al_2O_3 avec $AlCl_3$, HCl et le *n*-butanol 197
5 Analyse du Ru/Al_2O_3 après réaction one-pot de conversion du furfural en éthyl lévulinate 198
5.1 Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif 198
5.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller 199
5.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle 200
5.4 Microscopie électronique en transmission 202
6 Réaction one-pot en quantité stœchiométrique de furfural et d'alcool 204
7 Conclusion 207
Conclusion générale 209
Références 213
Annexe 231
1 Résolution des systèmes d'équations différentielles 233
1.1 Modèle I 233
1.2 Modèle II 235
1.3 Modèle III 239

2 Spectre RMN 242
3 Spectre de masse 244

Abréviations

%mass.	Pourcentage massique
%mol.	Pourcentage molaire
%vol.	Pourcentage volumique
2-BOMF	2-[bis(octyloxy)méthyl]furane
2-DBMF	2-(dibutoxyméthyl)furane
2-EOMF	2-(diéthoxyméthyl)furane
AF	Alcool furfurylique
AL	Alkyl lévulinate
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
BFE	2-(butoxyméthyl)furane
$Bi(OTf)_3$	Triflate de bismuth
BL	Butyl lévulinate
EFE	2-(éthoxyméthyl)furane
EL	Éthyl lévulinate
eq.	Équivalent
GC-MS	Chromatographie en phase gaz couplé spectrométrie de masse
GVL	γ-valérolactone
HCl	Acide chlorhydrique
ICP-OES	Specrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
LA	Acide lévulinique
MET	Microscopie électronique en transmission
réf.	Référence
RMN	Résonnance magnétique nucléaire
Ru/Al_2O_3	Ruthénium supporté sur alumine
Ru/C	Ruthénium supporté sur carbone
select.	Séléctivité
TCD	Détecteur à thermo-conduction
TCD NH_3	Analyse par détecteur de conductivité thermique d'absorption d'ammoniac
temp.	Température
TH-2-BOMF	2-[bis(octyloxy)méthyl]oxolane
TH-2-DBMF	2-(dibutoxyméthyl)oxolane
TH-2-FCA	Tétrahydro-2-furancarboxaldehyde
THFA	Alcool tétrahydrofurfurylique
TPD	Thermo-désorption

Bibliographie

« Assurons-nous bien du fait, avant de nous inquiéter de la cause. »

Bernard Le Bouyer de Fontenelle – Histoire des oracles (1687)

1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les raisons qui nous ont amenées à étudier la synthèse d'alkyl lévulinate (AL) à partir du furfural et l'état de l'art nécessaire à la compréhension des réactions mises en jeu dans nos travaux.

Nous commencerons par explorer très brièvement la pétrochimie, car ce domaine scientifique possède des similitudes dans son évolution par rapport à l'exploitation de la biomasse. Nous discernerons les raisons qui ont mené l'Homme à exploiter les ressources fossiles, leurs domaines d'applications contemporains et pourquoi il est nécessaire d'y trouver un substitut.

Nous définirons ensuite la biomasse, la disponibilité de cette ressource sur Terre, sa composition générale du point de vue chimique et les différentes possibilités de valorisation de cette ressource. Nous passerons succinctement en revue les voies de valorisation biochimiques mais nous nous concentrerons sur la voie chimique, que nous avons utilisée par la suite dans nos travaux.

Nous détaillerons plus spécifiquement l'exploitation du furfural, composé chimique issu de la biomasse, en étudiant la méthode de synthèse de ce produit. Son exploitation n'est pas sans contrainte et sans difficulté au niveau industriel, principalement liée à sa dégradation en milieu acide. Ces différents points seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

L'état de l'art portant sur l'alcool furfurylique (AF), composant intermédiaire clef de nos travaux, sera également parcouru. Nous verrons les différentes utilisations de l'AF et sa synthèse à partir du furfural.

Nous terminerons ce chapitre par l'état de l'art de la production d'AL, à partir d'AF tout d'abord. Puis plus spécifiquement en réaction dite one-pot, à partir de biomasse ou de sucre. Finalement, nous verrons les différentes possibilités de synthèse one-pot à partir du furfural, sujet de cette thèse.

2 La pétrochimie

2.1 Bref historique

Le pétrole fut utilisé dès l'antiquité, mais la quantité disponible était limitée au pétrole trouvé en creusant les puits d'eau potable et aux affleurements naturels. Les premiers forages ont été creusés en Chine, vers 350 av. J.-C[1]. Le premier forage moderne fut créé en 1848, puis en 1855, les premières distillations du pétrole furent réalisées. L'or noir était jusqu'alors utilisé comme combustible pour les lampes ou comme lubrifiant.

Au début du XXe siècle, l'avènement de l'automobile permet l'exploitation en masse du pétrole. Le principal traitement, après son extraction, reste son fractionnement en différentes coupes, étape que l'on appelle le raffinage. Les carburants constituent la coupe intermédiaire du raffinage. Les produits légers (gazeux) et lourds (liquides et visqueux) sont quant à eux utilisés en partie pour produire de l'énergie ou valorisés en produits pour l'industrie chimique. Les résidus restants sont utilisés pour les routes.

Le bas prix des produits chimiques issus du pétrole, comme le benzène, favorise leur utilisation. L'évolution de la pétrochimie a permis la naissance de polymères plastiques encore largement utilisés de nos jours.

On peut retenir de l'industrie pétrolière une grande disponibilité, ce qui a mené à de nombreuses recherches dans son exploitation et sa valorisation. La diversité de composition des puits pétroliers a nécessité une grande connaissance de la matière première et de la chimie qui en découle. Cet élan industriel, a eu lieu en moins de 150 ans.

2.2 Dépendance...

En 2017, les presque 4 millions de kilo tonnes de pétrole produits[2] étaient répartis dans les différents secteurs comme suit :

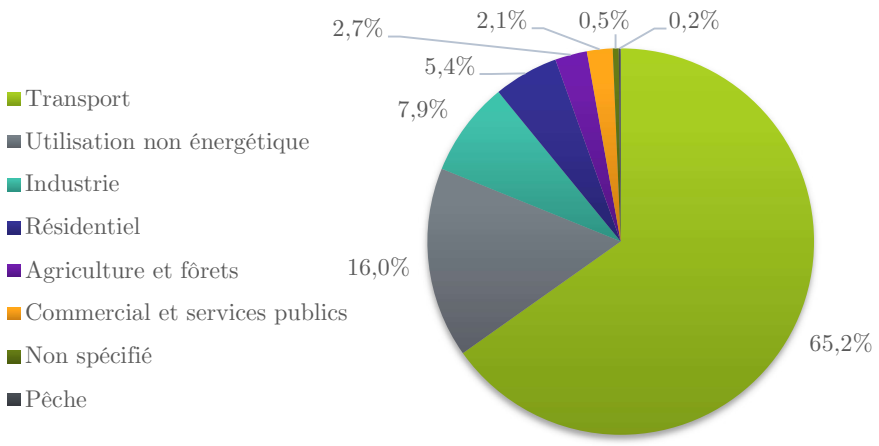


Figure 1 : Utilisation mondiale du pétrole en 2017 [2].

Majoritairement utilisé dans les transports (Figure 1), le pétrole est à la base de nombreuses industries ; lubrifiants, industrie pharmaceutique, agriculture (engrais, pesticides) et bien entendu l'industrie pétrochimique (environ 14 %[3]).

Cette dernière permet de fournir la vaste majorité de nos produits du quotidien : plastiques (emballages, objets moulés, véhicules, *etc.*), parfums, cosmétiques, fibres synthétiques, peintures, insecticides, caoutchoucs synthétiques, vernis, détergents et bien d'autres.

2.3 ... et risques

Le pétrole et la chimie qui en découle, sont la base de nombreuses applications industrielles, nous utilisons chaque jour des produits issus de cette industrie.

Que ce soit au niveau humain, écologique ou matériel, l'exploitation du pétrole et son utilisation dans le domaine de la chimie n'est pas sans risque.

L'industrie chimique produit aujourd'hui environ 1,5 gigatonnes de CO_2 par an, soit 18 % des émissions industrielles[3]. Sans considérer les rejets accidentels, des NOx, du SO_2 ainsi que des particules fines sont également produits et rejetés dans l'atmosphère (Figure 2).

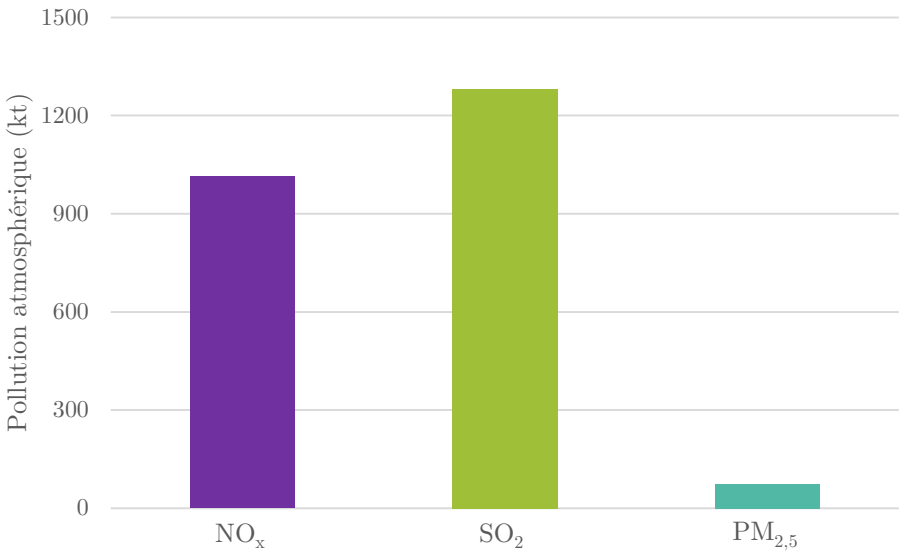


Figure 2 : Polluants de l'air émis par la production de produits chimiques primaires en 2017 [3] ($PM_{2,5}$: Particules de taille inférieur à 2,5 µm).

Malgré l'amélioration constante de la chimie et l'optimisation de l'industrie et outre la pollution, les risques industriels liés à l'utilisation du pétrole ou à la pétrochimie sont grands. De nombreux cas d'incidents sont à dénombrer. Nous pouvons en citer quelques exemples :

- L'explosion d'un nuage de 40 à 60 tonnes de cyclohexane le 1er juin 1974 échappé d'une usine non loin de la ville de Flixborough[4],
- la libération de 40 tonnes d'isocyanate de méthyle à Bhopal en Inde, après l'explosion d'une usine le 3 décembre 1984[5],
- l'explosion de la plate-forme de forage semi-submersible Deepwater Horizon en avril 2010[6] qui engendra la pire marée noire de l'histoire des États-Unis[7],
- en France, le 12 décembre 1999, le naufrage du pétrolier Erika au large de la Bretagne, 20 000 tonnes de fioul se sont déversés dans l'océan, 400 km de littoral ont été souillés[8],
- l'incendie de l'usine Lubrizol à Rouen, qui produit majoritairement des additifs pour l'huile, qui s'embrasa le 26 septembre 2019[9,10].

De même, il est important de rappeler que le pétrole n'est pas considéré comme une ressource renouvelable à notre échelle de temps. Bien que produit naturellement (entre 100 000 et 300 000 barils par an[11]), les réserves en sont limitées. En 2016 les réserves restantes ont été estimées à 50 ans[12].

Tous ces points et plus particulièrement les réserves limitées et le réchauffement climatique lié à l'émission humaine de gaz à effet de serre, nous poussent à trouver une alternative à l'exploitation pétrolière. Une alternative est la biomasse. Les fondements de l'exploitation et de la valorisation de la biomasse pour la chimie sont soumis à des difficultés similaires à la pétrochimie (forage pétrolier/gestion des forêts, diversité des sources de matière première, *etc.*). La différence principale réside dans l'urgence à maîtriser l'exploitation et la valorisation de la biomasse tout en minimisant leurs impacts pour ne pas reproduire ou accentuer les effets négatifs de la pétrochimie et de l'exploitation pétrolière en générale.

3 La biomasse

3.1 Qu'est-ce que la biomasse ?

La biomasse peut être considérée comme : « La masse totale de l'ensemble des êtres vivants occupant, à un moment donné, un biotope bien défini. » ou « La masse vivante, considérée du point de vue de l'énergie que l'on peut en obtenir par combustion ou fermentation. » ou même « La partie biodégradable des déchets et résidus agricoles, industriels et ménagers, utilisable comme énergie »[13].

Nous pouvons donc considérer différentes sources de biomasse :

- La biomasse issue des forêts, avec le bois brut, les résidus forestiers d'exploitation, les souches. Les résidus forestiers secondaires avec les sous-produits et résidus de l'industrie de transformation du bois comme la sciure ou la liqueur noire (industrie papetière). Le bois de construction et de démolition.
- La biomasse issue de l'agriculture, avec les cultures, les résidus agricoles de récolte (paille par exemple), les résidus secondaires de la transformation de récoltes et le fumier.
- Les déchets organiques, comme le papier ou le carton, les déchets végétaux, des restes de nourritures ou d'animaux, les autres déchets biodégradables de la maison et les boues.

L'intérêt premier de la biomasse est sa position dans le cycle du carbone (Figure 3) :

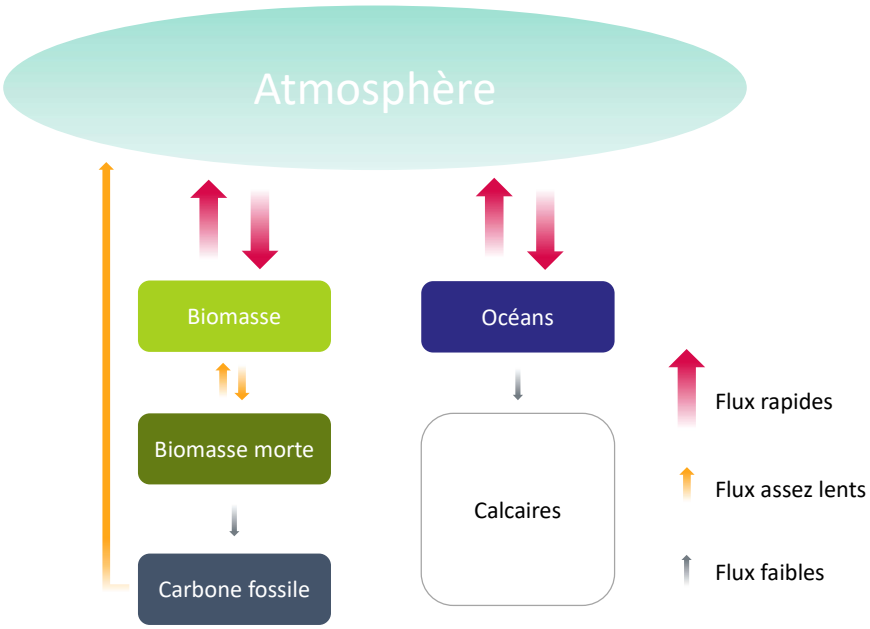


Figure 3 : Cycle du carbone simplifié.

À notre échelle de temps, la biomasse est une ressource renouvelable, contrairement aux sources de carbone fossile exploitées actuellement.

3.2 Disponibilité

Les plantes correspondent à environ 82 % de la masse totale de la biomasse (450 Gt de carbone), suivis des bactéries (70 Gt de carbone) puis des champignons (12 Gt de carbone)[14] (Figure 4).

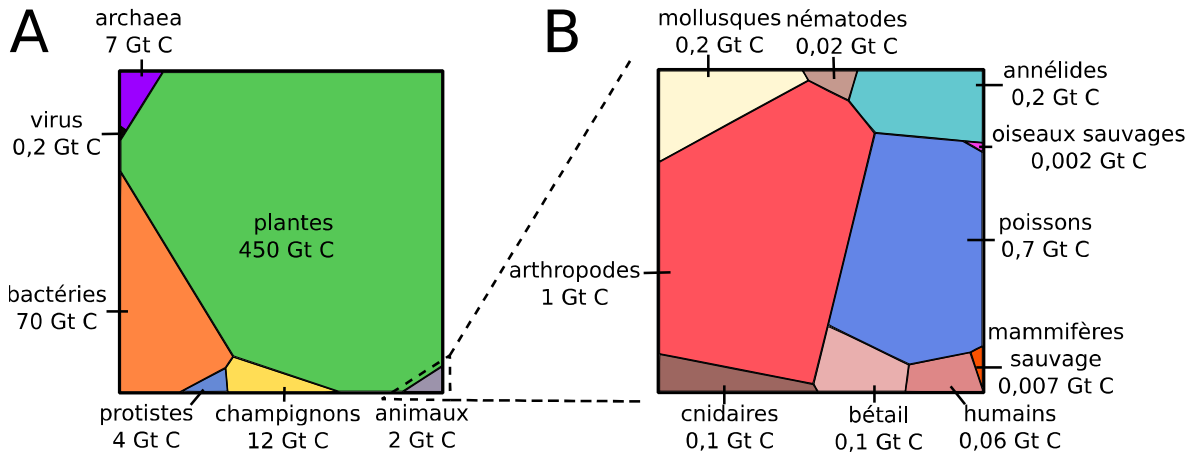


Figure 4 : Représentation surfacique de la biomasse sur terre en gigatonne de carbone. (A) Répartition de la biomasse des différents taxons (B) Répartition spécifique de la biomasse des différents animaux[14].

Environ 470 Gt de carbone de la biomasse est terrestre, dont la quasi-totalité des plantes. La ressource est donc abondante et facilement exploitable.

Cependant, toutes les terres émergées ne sont pas recouvertes par les plantes (Figure 5) :

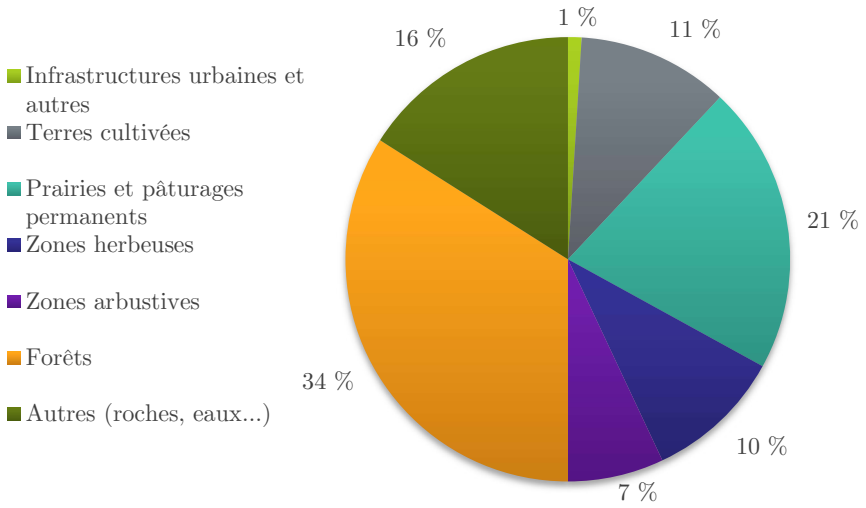


Figure 5 : Différents types de couvertures ou d'usages des terres (en % des terres émergées)[15].

Il apparait nettement que, pour conserver la biodiversité et les espaces sauvages, il est très important de prioriser une exploitation raisonnée de la biomasse, ressource renouvelable, disponible et diverse, mais fragile.

3.3 Composition des plantes

La diversité des espèces fait que les plantes possèdent une grande variété de compositions différentes. Toutes les plantes sont majoritairement constituées de 3 composés valorisables ; la cellulose (de 35 à 50 % de la biomasse végétale terrestre), l'hémicellulose (de 30 à 45 %) et la lignine (de 15 à 25 %). Cet ensemble s'appelle la lignocellulose (Schéma 1). Les plantes sont également composées de minéraux et molécules complexes, comme des parfums ou des huiles par exemple.

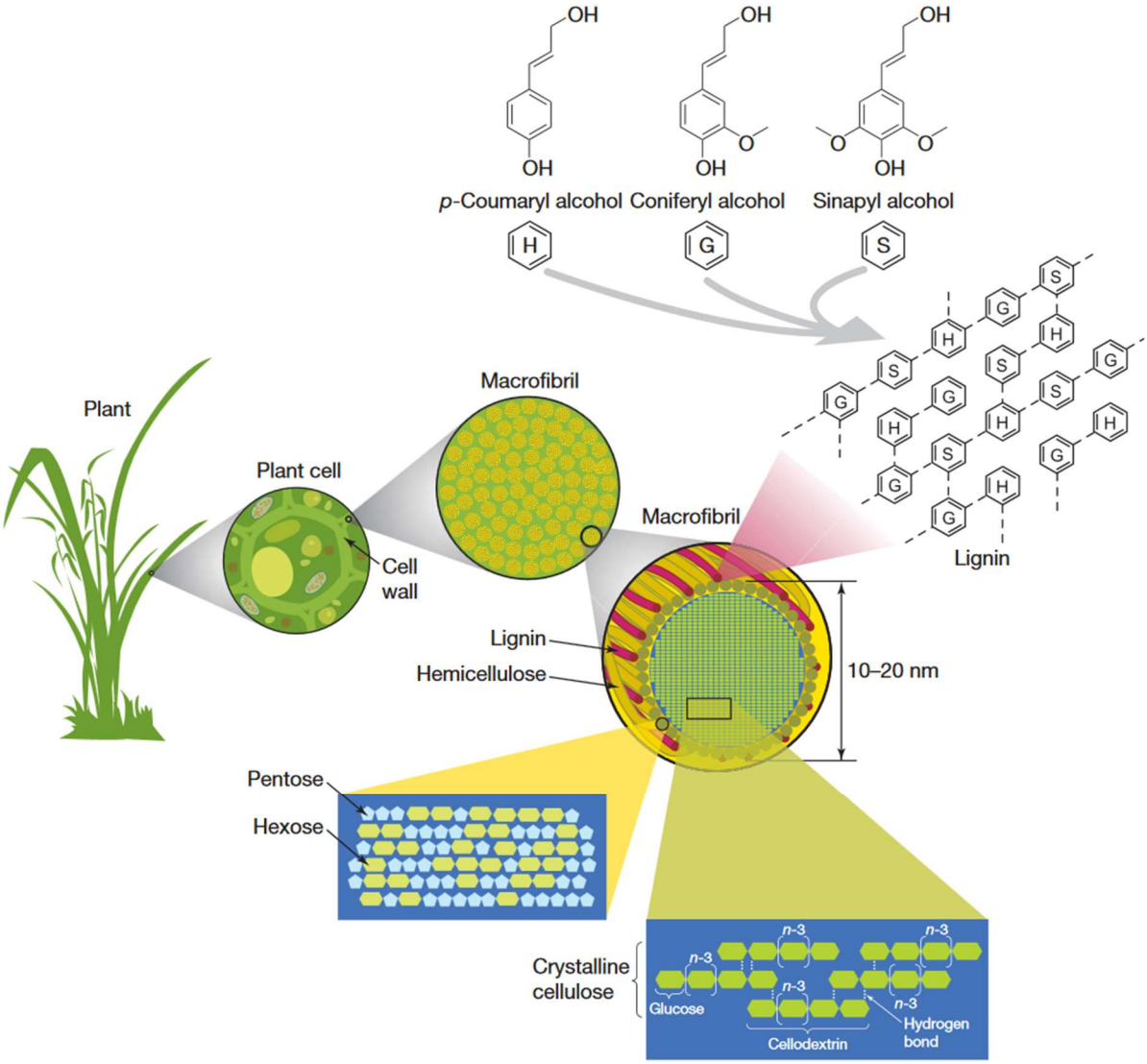


Schéma 1 : Structure de la lignocellulose[16].

3.3.1 Lignine

La lignine est un polymère réticulé complexe (Schéma 2), tridimensionnel, à longue chaine très différent d'une espèce de plante à une autre. Elle aide les plantes à former une structure rigide, imperméable, résistante à l'oxydation et aux attaques microbiennes. La lignine entoure les microfibrilles, composées de cellulose[17]. Ce bio-polymère est composé de 3 monomères principaux dérivant des alcools sinapylique, coniférylique et paracoumarylique.

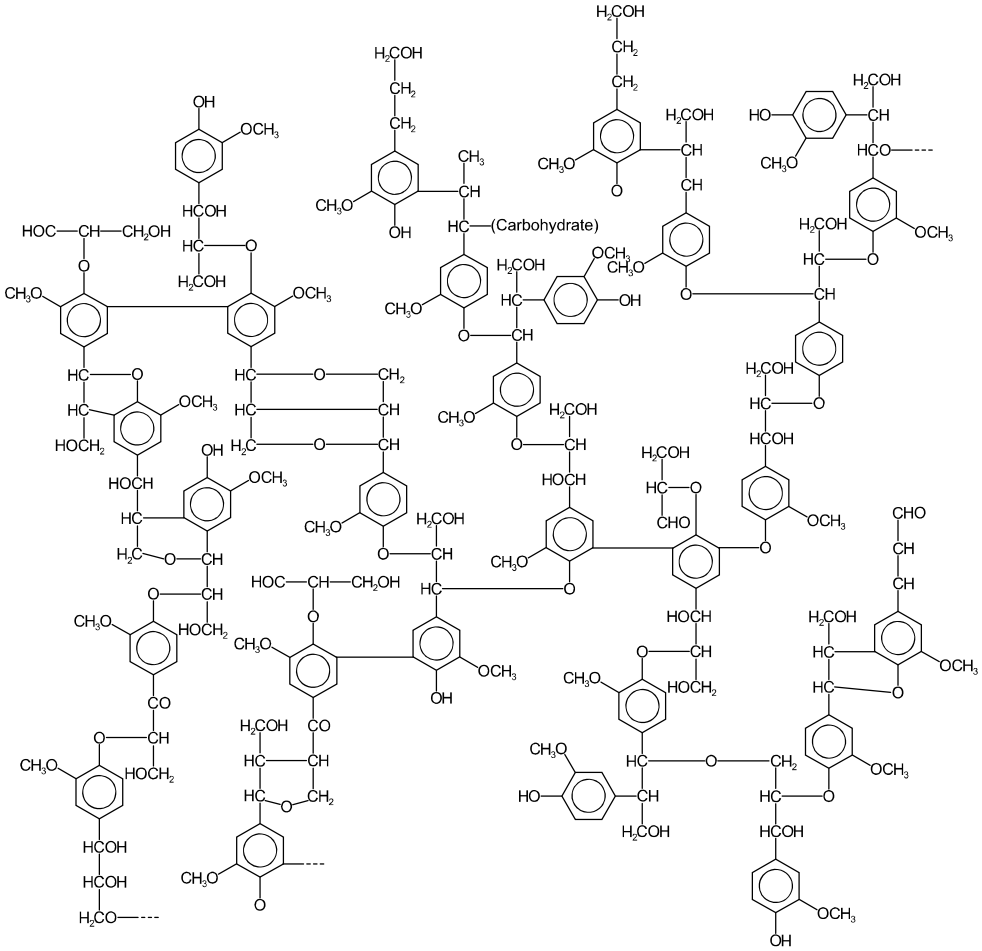


Schéma 2 : Une représentation structurale de la lignine[18].

3.3.2 Cellulose

La cellulose est un homopolymère de D-glucose insoluble dans l'eau, composé de chaine linéaire avec un degré de polymérisation compris entre 15 et 15 000[19], qui est très différent selon la source de la cellulose. Le motif de répétition de ce biopolymère est la cellobiose[20] (Schéma 3).

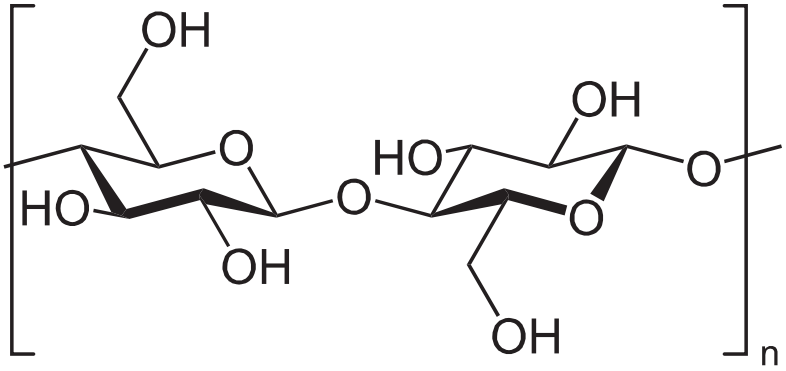


Schéma 3 : Structure chimique de la cellulose.

3.3.3 Hémicellulose

L'hémicellulose constitue la paroi cellulaire de la plante, insoluble dans l'eau, elle fait le lien entre les fibres de cellulose. Elle est composée majoritairement de sucre à 5 atomes de carbone (les pentoses) et de sucres à 6 atomes de carbone (les hexoses). C'est un polysaccharide (d'environ 500 à 3 000 unités) qui contient principalement du xylose, de l'arabinose, du glucose, du galactose, du mannose, des acides galacturonique, glucuronique et l'acide 4-O-méthylglucuronique[21].

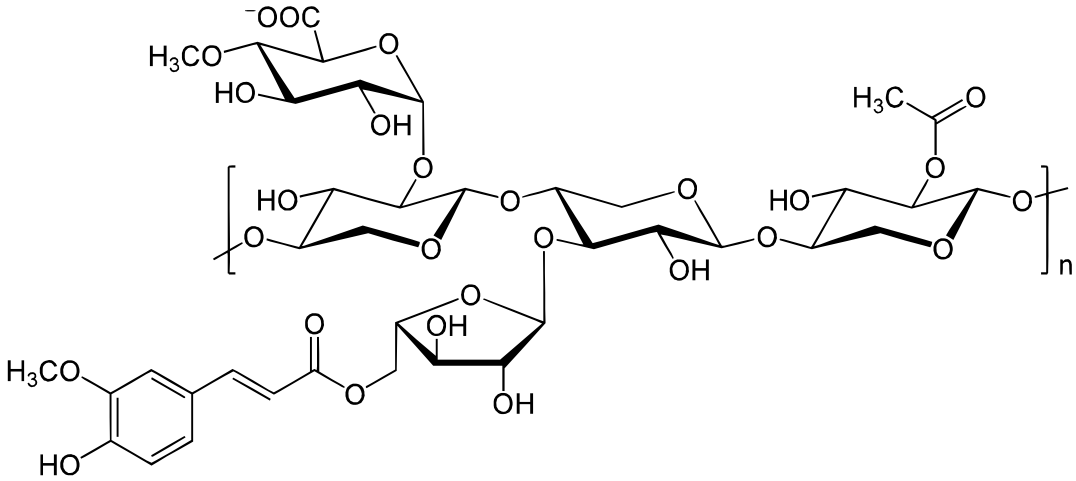


Schéma 4 : Structure du xylan, un composant principal des hémicelluloses.

La variété et la concentration conséquente de polymères constitués de sucres dans les plantes permet d'envisager une valorisation plus poussée que leur simple combustion. Leur utilisation en chimie est possible, la difficulté réside alors dans leur extraction et transformation, qui doit être, autant que possible, respectueuse de l'environnement.

4 Utilisation de la biomasse

4.1 Source d'énergie

La principale source d'énergie était historiquement la biomasse, brulée, que ce soit pour se chauffer, cuisiner ou pour faire fonctionner les petites industries.

Quatre principaux pôles constituent la bioénergie (énergie issue de la biomasse) ; Les déchets ménagers, le bois et autres combustibles solides, le biogaz et les déchets de papèterie. Au niveau mondial, en 2018, les bioénergies représentaient 2,2 % de la production[22] énergétique (Figure 6, B). En France elle représentait en 2019, 9,9 TWh, soit 1,8 % de la production[23].

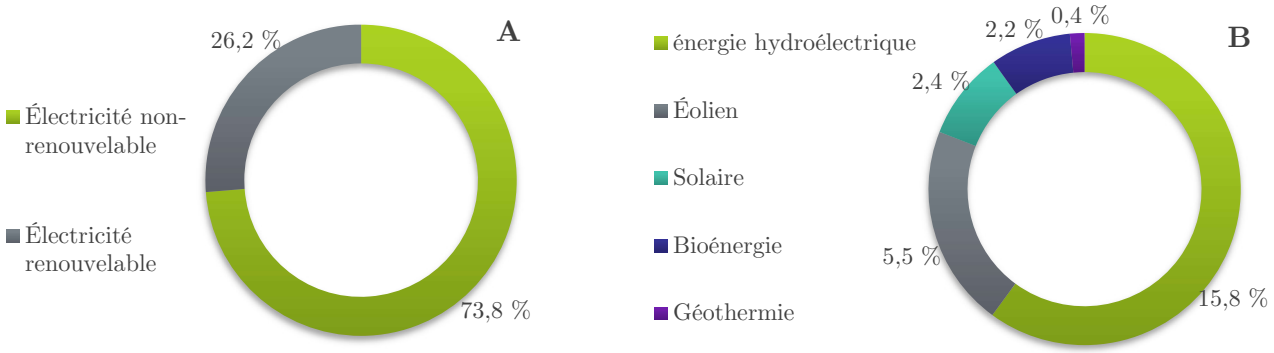


Figure 6 : (A) Estimation de la répartition de l'énergie mondiale produite entre les énergies renouvelables ou non. (B) Estimation des parts des différentes énergies renouvelables[22].

Pour produire de l'énergie à partir de la biomasse, on utilise la combustion de cette dernière. On produit alors en majorité du dioxyde de carbone, de l'eau et on libère de la chaleur. La chaleur peut alors être utilisée pour faire fonctionner un générateur à l'aide d'une turbine[24]. On estime, qu'en moyenne, l'énergie thermique produite est de 20 $MJ.kg^{-1}$ de biomasse[25].

4.2 Carburants alternatifs

Les biocarburants sont sans doute les produits les plus considérés lorsqu'il s'agit de remplacer un produit pétrolier.

Trois grandes méthodes sont utilisées pour convertir la biomasse en carburant pour le transport ; l'estérification, l'hydrolyse et fermentation et la conversion biochimique.

L'estérification permet de transformer les huiles végétales, les graisses animales et même les huiles de cuisson, en biodiesel. Ces huiles sont composées de triglycérides, qui peuvent réagir avec des alcools (usuellement du méthanol) en présence d'un catalyseur adéquat, pour former du glycérol et un mélange d'ester d'acide gras, le biodiesel[26] (Schéma 5).

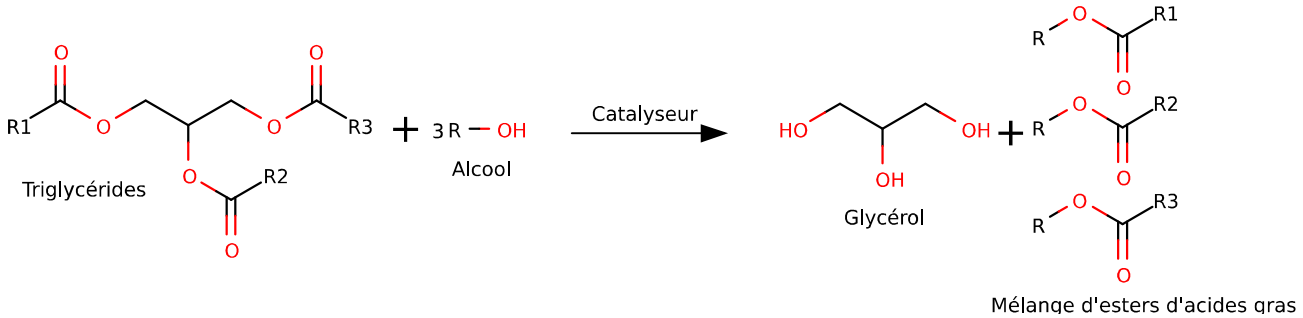


Schéma 5 : Réaction d'estérification menant au biodiesel.

L'éthanol, très bon combustible, peut être produit par fermentation de sucres. Pour rendre ces sucres disponibles à la fermentation, une hydrolyse des polymères constitutifs des plantes est nécessaire. Plusieurs voies d'hydrolyse sont possibles ; par un traitement mécanique (broyage fin), pyrolyse, explosion de vapeur, explosion de CO_2, hydrolyse acide ou alcaline, ou des traitements enzymatique ou biologique[27].

Les conversions biochimiques de la biomasse sont diverses ; des algues peuvent être utilisées pour synthétiser des acides gras, créer de l'électricité, des microbes peuvent produire des protéines, qui mèneront à du carburant. Des cyanobactéries peuvent même convertir le CO_2 atmosphérique et les rayons solaires en isobutanol[28].

4.3 Utilisation en chimie

La pétrochimie est la chimie spécifique à la conversion du pétrole et de ses dérivés. Or, pour respecter l'un des principes fondateurs de la chimie durable, il est préférable de privilégier les matières premières renouvelables. La conversion de la biomasse et de ses dérivés en produits d'intérêts s'inscrit dans cette démarche. Tout comme pour la pétrochimie, nous pouvons distinguer plusieurs molécules dites « plateformes » issues de la biomasse, car à la base de nombreux autres composés (Schéma 6 ; Schéma 7, p25).

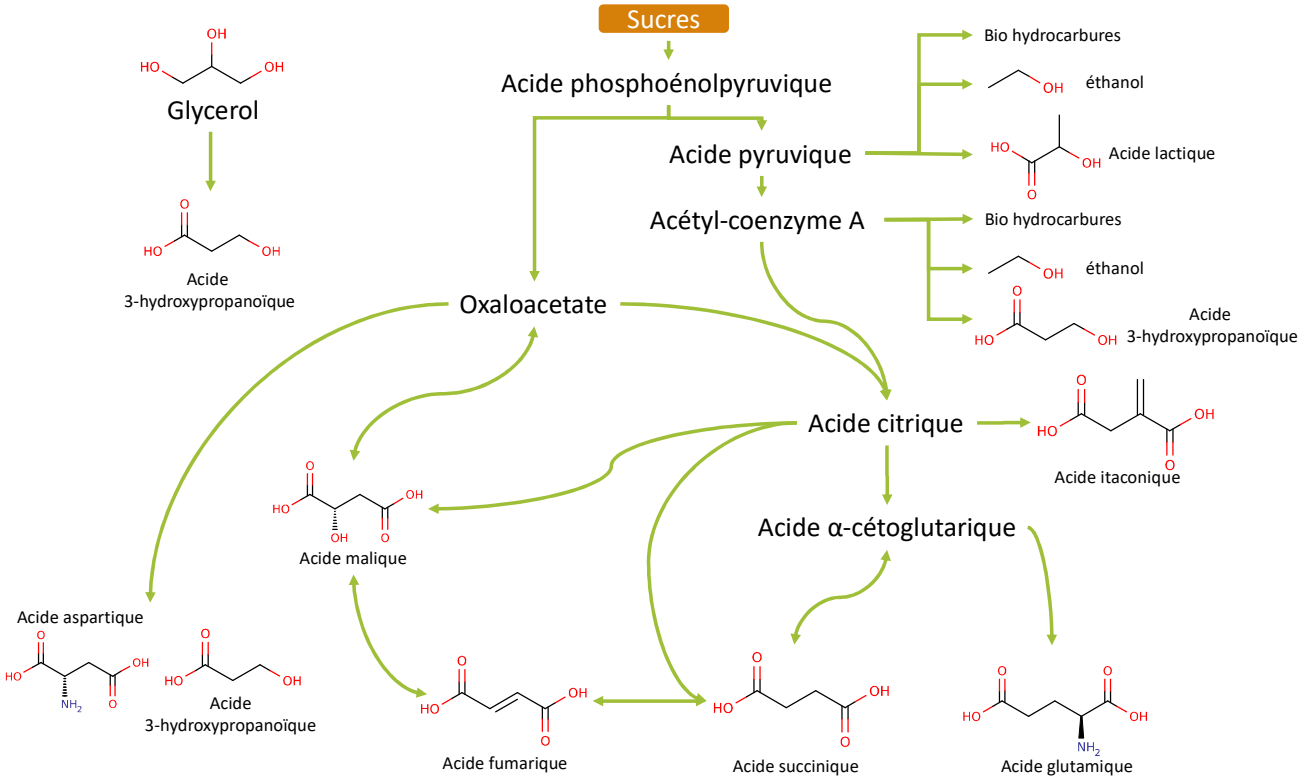


Schéma 6 : Voie biologique pour la production de produits chimiques plateformes les plus importants d'après le département Américain de l'énergie en 2004 [29].

Nous pouvons citer, entre autres :

- L'acide 2,5-furandicarboxylique (Schéma 6), qui a un très fort potentiel en tant que bloc pour l'industrie des polymères[30]. Il est aussi utilisé en pharmacologie, il a un pouvoir anesthésiant, antibactérien, chélatant et sert même à retirer les calculs rénaux[31],
- l'acide itaconique (Schéma 6), qui peut être formé par fermentation[32], est utilisé comme additif dans la production de peintures, comme épaississant, dans l'industrie pharmaceutique, ou comme réactif dans la formation de polymères,

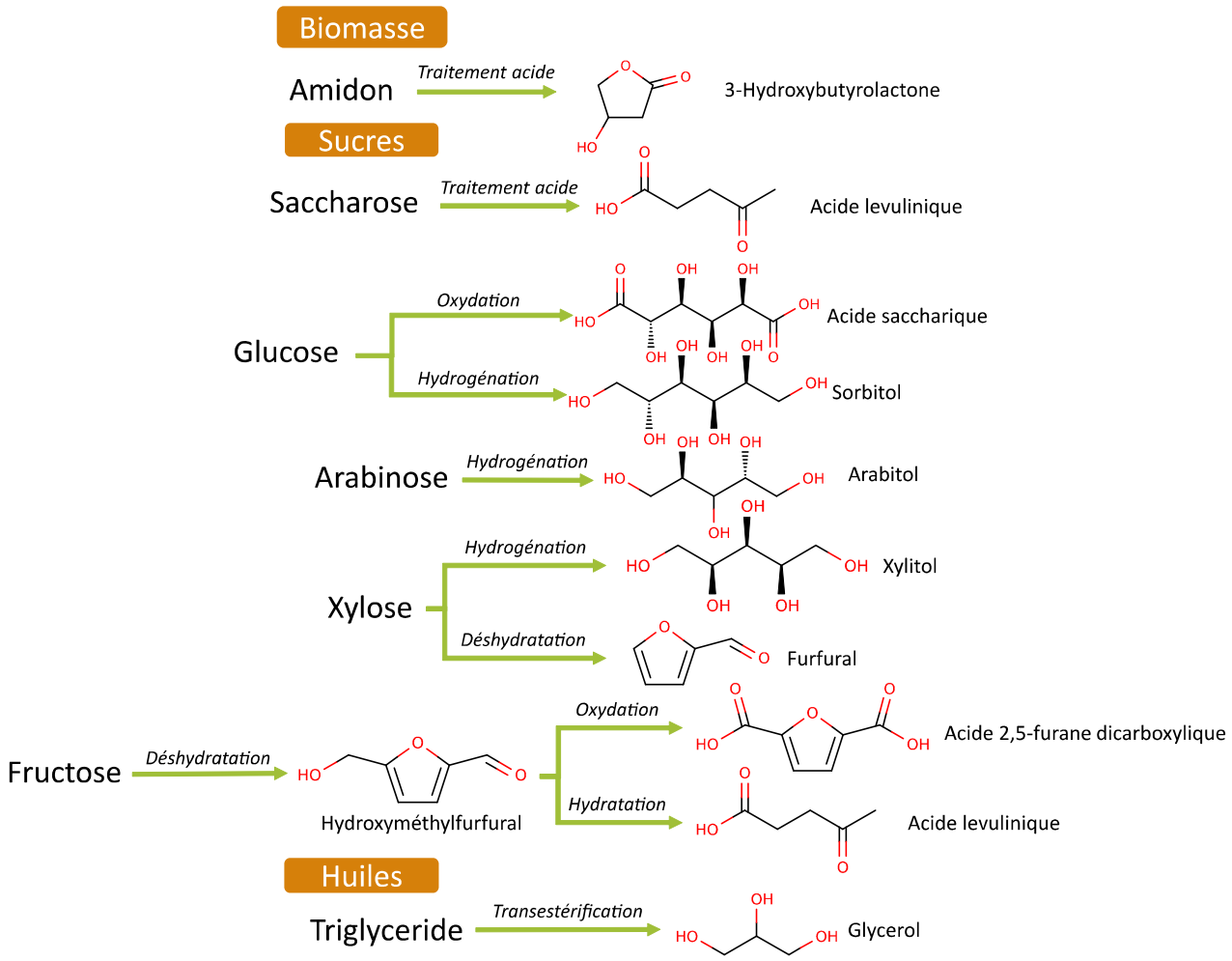


Schéma 7 : Voie chimique pour la production de produits chimiques plateforme les plus importants d'après le département Américain de l'énergie en 2004 [29].

- l'acide lévulinique (Schéma 7), utilisé dans de nombreuses synthèses, permet de former la γ-valérolactone (GVL), ou même l'éthyle lévulinate (EL), des molécules très polyvalentes. Il peut être également utilisé dans la formation de polymères, plastiques, ou dans l'industrie pharmaceutique,
- le glycérol (Schéma 7), utilisé dans d'innombrables produits de consommation, comme dans les médicaments par exemples, la cosmétique, l'alimentation, on le retrouve également dans le vin. Il peut servir comme plastifiant, rajouté dans des antigels, ou même utilisé pour fabriquer de la fumée (cigarette électronique, machine à fumée). C'est un composé très utilisé en chimie[33],
- le sorbitol (Schéma 7) est très connu et utilisé dans l'alimentation comme édulcorant, en médecine, en microbiologie, en cosmétique et même en tant que carburant pour fusée. C'est un bon étalon interne pour la quantification des sucres par la méthode de chromatographie en phase gaz.

5 Furfural

Le 2-furaldéhyde, ou furfural, est une molécule composée d'un cycle furan plan, d'un groupement méthyl en position 2 doublement lié à un atome d'oxygène, formant une fonction aldéhyde (Schéma 8). Le furfural est huileux, incolore pur et a une odeur d'amande amère caractéristique. Son point d'ébullition, relativement élevé, est de 161,7 °C[34].

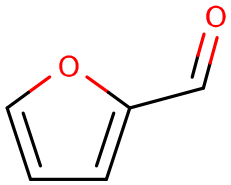


Schéma 8 : Molécule de furfural.

C'est une molécule plateforme issue de la biomasse. La production annuelle de furfural était de 369,9 kT en 2016, et son prix moyen était de 1,74 $.kg^{-1} [35]. Sa disponibilité et son prix relativement bas en fond une molécule de choix pour développer des produits d'intérêts.

5.1 Utilisation

Le furfural a de nombreuses applications, il peut être utilisé comme solvant dans la purification d'huiles lubrifiantes[36]. Il aide à retirer, entre autres, des composés aromatiques, polaires, des mercaptans du pétrole. Il peut également être utilisé comme agent décolorant de la colophane, issu de pins[37,38]. Aux États-Unis, il a été utilisé pour purifier le butadiène[39,40] après sa synthèse. Le furfural est également très efficace comme solvant pour les résines phénoliques[41,42]. Il est utilisé en sidérurgie, comme solvant réactif et agent de mouillage. Il est actuellement utilisé en tant que principal ingrédient actif dans un antiparasitaire spécifique aux nématodes du sol[43].

Possédant de bonnes propriétés en tant que réactif, le furfural est à la base de nombreux produits chimiques d'intérêt, comme l'acide lévulinique, le furane, ou le 2-méthylfurane par exemple (Schéma 9, p27). L'AF reste le produit formé à partir du furfural majoritaire, environ 60 % à 70 % du furfural produit annuellement est hydrogéné en AF[44,45].

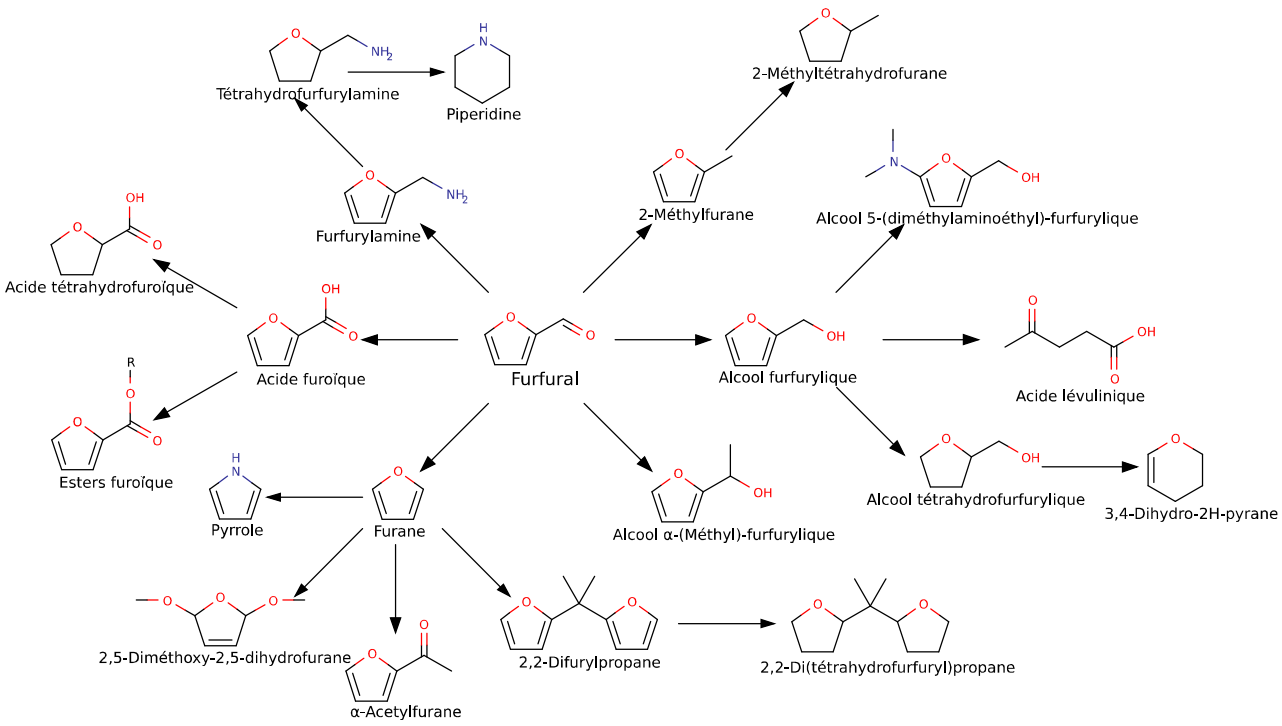


Schéma 9 : Liste non-exhaustive de produits chimiques dérivés du furfural.

5.2 Formation

5.2.1 Réaction

Le furfural est issu de matières agricoles riches en pentosans, comme la paille de blé, qui peut en contenir jusqu'à 25 % en masse[46]. Les pentosans sont principalement constitués de cycles à 5 atomes de carbone et d'un oxygène, liés entre eux par des atomes d'oxygènes (Schéma 10). Les cycles de ce polymère ne sont pas plans, mais sont dans une conformation chaise[47]. Il existe de nombreuses méthodes pour extraire ces molécules de la biomasse ; des traitements enzymatiques, physiques (broyage, irradiation), chimiques (alcalins, acide, gazeux, oxydants) ou thermiques[48].

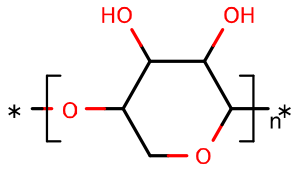


Schéma 10 : Représentation générique de pentosan.

Pour produire du furfural, deux réactions successives ont lieu ; les pentosans sont tout d'abord hydrolysés en pentose, cette réaction a lieu en milieu aqueux acide (Schéma 11, p28). Ces pentoses sont ensuite déshydratés en furfural[44] (Schéma 12, p28).

L'hydrolyse des pentosans s'effectue en quatre étapes :

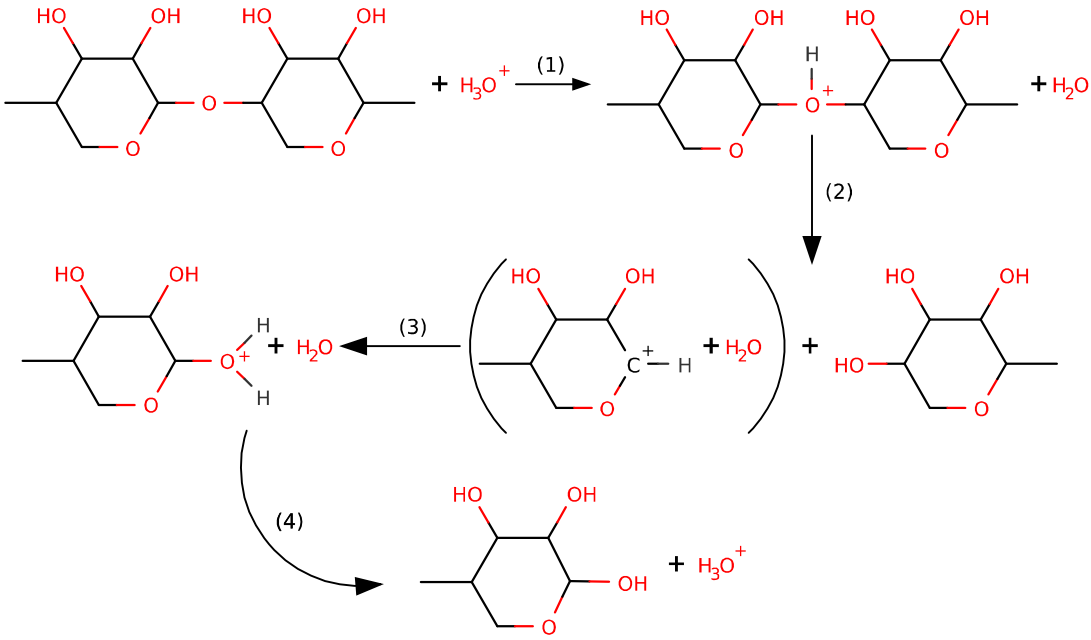


Schéma 11 : Mécanisme d'hydrolyse du pentosan.

La première étape de cette réaction (1) est la protonation de la liaison glycosidique. Puis, une liaison carbone/oxygène se rompt (2), menant à un carbocation d'un côté et à une fonction alcool de l'autre. Ensuite, le carbocation formé précédemment réagit avec une molécule d'eau (3). Finalement, le groupement $-C-O^+H_2$ formé précédemment libère un ion oxonium, pour former un groupement hydroxyle (4) sur le pentose final.

Les pentoses formés sont ensuite déshydratés pour former du furfural, selon le mécanisme suivant :

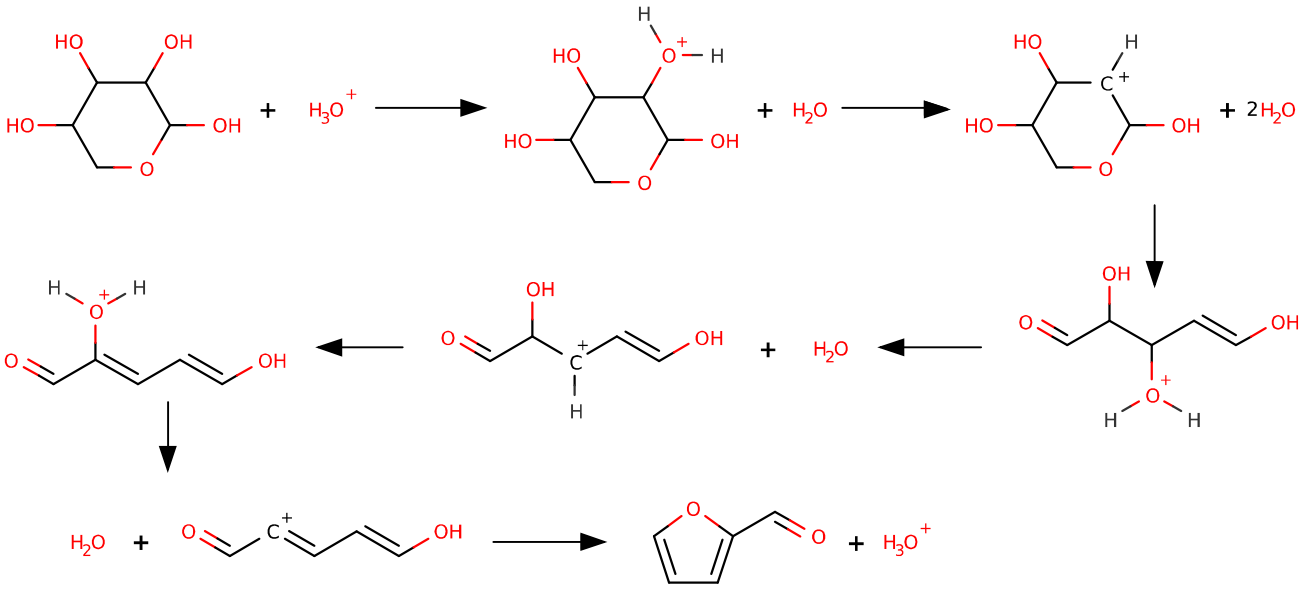


Schéma 12 : Mécanisme de déshydratation du pentose en furfural.

La vitesse d'hydrolyse du pentosan est environ 50 fois plus rapide que celle de la déshydratation du furfural[49].

5.2.2 Résinification du furfural

Cependant, le furfural est susceptible de polymériser en présence d'acide ou de base et même dans des conditions neutres à de hautes températures. Il en résulte, en général, un solide noir insoluble[30] aussi appelé humines.

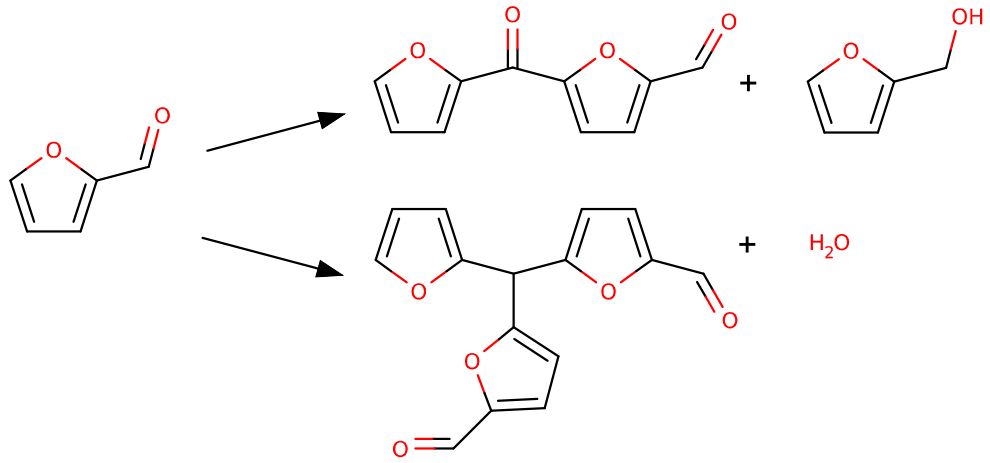


Schéma 13 : Premières étapes de polymérisation du furfural.

La difurfuryl aldéhyde cétone et la trifurfuryl dialéhyde sont les deux premières molécules issues de la résinification du furfural (Schéma 13), la polymérisation se poursuit alors et conduit à une macromolécule insoluble dans l'eau ou dans le furfural (Schéma 14).

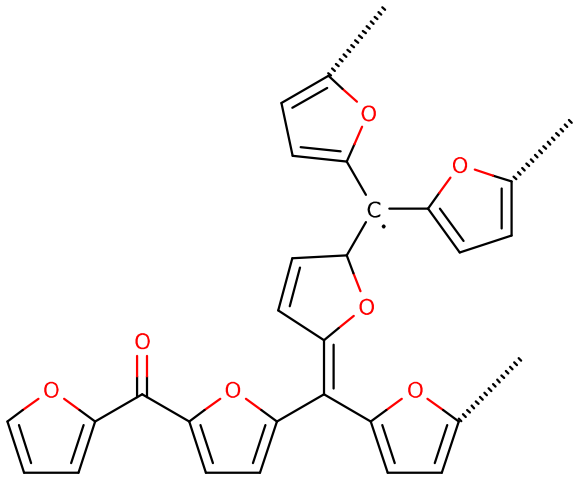


Schéma 14 : Structure hypothétique du polymère issu du furfural.

La lumière peut également engendrer une polymérisation du furfural, le résultat est alors plus ordonné que la précédente polymérisation présentée. L'exposition du furfural à des longueurs d'ondes comprises entre 265 et 360 nm (lumières UV entre 190 et 400 nm) mène à un polymère orange, qui réagit sur lui-même exposé à l'air, dont le monomère et le suivant[50] :

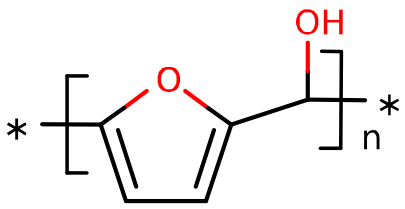


Schéma 15 : Monomère issu de la photopolymérisation du furfural.

Pour éviter la polymérisation du furfural, il est conseillé de le stocker sous atmosphère d'azote à l'abri de la lumière.

5.2.3 Production industrielle

La première unité industrielle de production de furfural a vu le jour en 1921 grâce à la société *Quaker Oats Company*[51]. Dans ce procédé discontinu, de la biomasse préalablement séchée est mélangée à une solution aqueuse d'acide sulfurique. Dans ces premiers réacteurs, environ 1 500 kg de son d'avoine étaient uniformément imprégné avec 375 kg d'eau et 28 kg d'acide sulfurique à 95 % massique. Le tout est chauffé, monté sous pression et parcouru par un flux de vapeur surchauffée à un débit de 500 à 600 kg.h^{-1} pendant plusieurs heures. Le furfural forme un azéotrope avec l'eau, ce qui permet son extraction en phase vapeur. Les 2,5 à 3 tonnes de vapeurs condensées contiennent alors environ 5 %mass. à 6 %mass. de furfural.

Lors de la digestion acide en batch de la biomasse, tous les sucres issus du pentosan ne sont pas convertis en furfural. De nombreuses réactions secondaires ont lieu, comme la résinification du furfural, mais la principale réaction parasite est l'acétalisation de pentoses avec le furfural (Schéma 16).

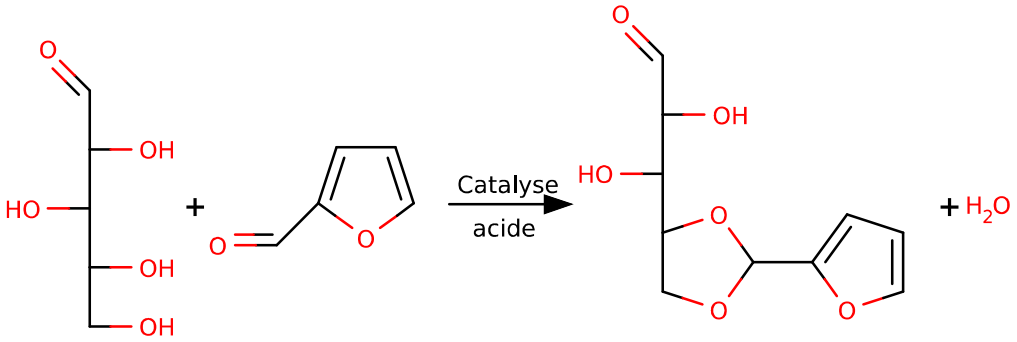


Schéma 16 : Réaction d'acétalisation entre pentose (ici D-Xylose) et furfural.

Beaucoup de réactifs sont perdus à cause de réactions parasites, les rendements industriels n'excèdent pas 55 % du maximum théorique[45].

Des procédés continus, à lit fixes ou fluidisés, ont également été conçus[51,52]. Ces procédés ne nécessitent pas l'ajout d'acide, la réaction est catalysée par les acides carboxyliques formés *in situ*. L'utilisation de procédés en continu permet d'augmenter le rendement global du procédé.

Le procédé le plus récent, le *Suprayield process*[53,54], fonctionne sous haute température (entre 150 °C et 280 °C). La détente progressive du milieu réactionnel permet alors l'ébullition du mélange. Le furfural n'est pas soluble dans le mélange bouillant et est directement ajouté à la phase gazeuse.

De ce fait, il est rapidement extrait de la phase liquide et participe moins aux réactions secondaires. Des rendements de 70 % ont été atteints sur des équipements pilotes.

Le choix de la biomasse utilisée pour synthétiser industriellement le furfural dépend principalement de son prix. Cela est déterminé par sa disponibilité et sa facilité à être transportée. En Chine, pays principal producteur de furfural (60 % de la production en 2003), les entreprises utilisent préférentiellement la rafle de maïs, contenant environ 35 %mass. d'hémicellulose sur matière sèche[55]. En Afrique du Sud ou en République Dominicaine (respectivement 10 % et 17,5 % de la production en 2003), les entreprises utilisent la bagasse, résidu fibreux de canne à sucre, composée d'environ 25 %mass. d'hémicellulose sur matière sèche[56].

5.2.4 Hydrogénation

L'hydrogénation du furfural en AF est le puit principal de celui-ci. Les principaux verrous de l'hydrogénation sont l'activité des catalyseurs et leur sélectivité. La sélectivité de cette réaction est difficile à contrôler et de nombreux co-produits peuvent se former, comme le furane, le 2-méthylfurane ou même l'alcool tétrahydrofurfurylique[57] (THFA) (Schéma 17). L'hydrogénation du furfural peut avoir lieu en phase gaz (tous les réactifs sont gazeux) ou en phase liquide (en général du dihydrogène est injecté dans du furfural pur ou dans un solvant liquide).

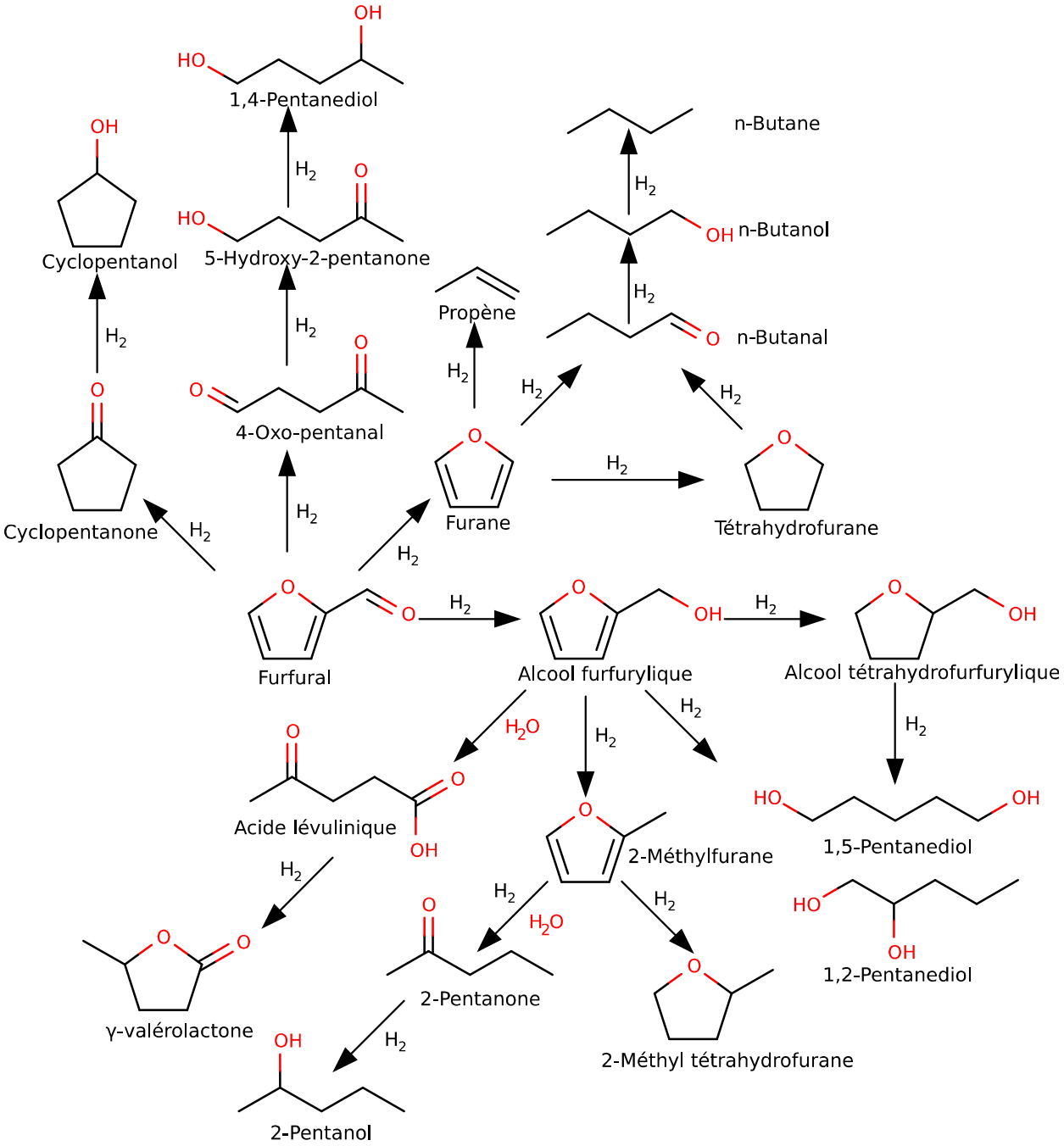


Schéma 17 : Différents produits formés par l'hydrogénation du furfural.

6 Alcool furfurylique

6.1 Utilisation

L'AF est une molécule extrêmement polyvalente et produite à l'échelle industrielle, nous pouvons la retrouver dans de très nombreux domaines et ses utilisations sont multiples.

Il peut être utilisé comme carburant pour fusée[58–60] ou pour l'aviation[61], en tant qu'agent de polymérisation pour la fabrication de moules[62,63] pour la sidérurgie, comme agent de traitement pour le bois[64], c'est également un solvant industriel[65].

C'est un très bon précurseur de l'acide lévulinique[66,67], un composé chimique prometteur[68]. L'AF peut être la source d'arôme et de parfum[69–71]. Des matériaux carbonés poreux peuvent être produits à partir de la polymérisation de l'AF en présence d'acide[57].

Les résines produites à partir d'AF possèdent de nombreuses applications. Elles sont utilisées dans les environnements hospitaliers[72] ou en combinaison avec de la fibre de verre comme renforcement de réservoirs, réacteurs chimiques, tuyaux[73] par exemple.

Nous pouvons aussi trouver l'AF dans l'industrie pharmaceutique, les matériaux composites, les mousses isolantes, colle à bois, béton sous forme polymères et bien d'autres[141].

6.2 Formation

6.2.1 Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique en phase gazeuse

Industriellement, l'hydrogénation du furfural en AF est effectuée en phase gazeuse, catalysée par des matériaux à base de chromite de cuivre[44,74].

Tableau 1 : Liste non exhaustive de catalyseurs et des différentes conditions de réaction associées pour l'hydrogénation du furfural en phase gaz (n/a : non renseigné).

Catalyseur	**Spacevelocity (h^{-1})**	**H_2/Furfural ratio mol.**	**Temp.(°C)**	**Temps (h)**	**Conversion furfural (%)**	**Rendement AF (%)**	**Réf.**
PdCu/zeolite-Y	7,7-32,9 (WHSV)	0,8-2,27	300	n/a	58	58	[75]
Cu/SiO_2	0,5 (LHSV)	5	170	4	98	97	[76]
$Cu_2Cr_2O_5$	n/a	72	140	n/a	17 $\mu mol.g^{-1}.s^{-1}$	(70 % select.)	[77]
Cu/Carbon	n/a	146	225	1	1,6 $\mu mol.g^{-1}.s^{-1}$	(68 % select.)	[78]
Pt/TiO_2-V_2O_5-SiO_2	2,0 (WHSV)	2	150	0,5	87	79	[79]
Cu/MgO	4,8 (WHSV)	2,5	180	5	98	96	[80]
$CuCa/SiO_2$	0,33 (LHSV)	5	130	80	100	99	[81]
$CoCu/SiO_2$	3,1 (WHSV)	6	200	12	65	64	[82]
$CuCr/TiO_2$	1,2 (WHSV)	900	140	0,5	90	79	[83]
Cu/SiO_2	2,3 (WHSV)	25	290	0,25	77	63	[84]
Cu-Ni-Mg-Al oxydes	4 000 (GHSV)	10	220	36	80	64	[85]
Ni/SiO_2	10 (WHSV)	25	220	n/a	84	31	[86]
$Cu_2Cr_2O_5$	52 (WHSV)	25	200	4	22 $\mu mol.g^{-1}.s^{-1}$	(98 % select.)	[87]
Pt/TiO_2	1300 (GHSV)	10	200	0,5	0,2 $\mu mol.g^{-1}.s^{-1}$	(13 % select.)	[88]
Cu/SiO_2	0,5 (WHSV)	17	140	10	98	73	[89]
Cu/SBA-15	1,5 (WHSV)	12	170	1	92	85	[90]
Cu/ZnO	0,5 (WHSV)	17	220	10	95	31	[89]
Au/Al_2O_3	5 000 – 30 000 (GHSV)	n/a	110-310	8	18	18	[91]
Cu/CeO_2	1,5 (WHSV)	6,5	190	5	83	67	[92]
Ni_2P - 15	1,5 (WHSV)	39	210	5	37	18	[93]
Au/TiO_2-CeO_2	10 000 (GHSV)	n/a	140	n/a	n/a	(100 % select.)	[94]
Cu/ZnO-Al_2O_3	1,5 (WHSV)	6,5	210	5	84	71	[95]

Comparer les différents catalyseurs étudiés est une tâche ardue car les conditions expérimentales varient grandement. Le ratio molaire H_2/furfural par exemple, varie entre 2 et 900, la température entre 130 °C et 300 °C et le temps de réaction peut aller jusqu'à 80 h.

Il semble que le modèle de Langmuir-Hinshelwood représente bien la cinétique qui a lieu en phase gaz à la surface du catalyseur[77,84]. Dans ce modèle les deux réactifs sont adsorbés, deux molécules adjacentes réagissent ensemble à la surface du catalyseur, puis le produit est désorbé. Chacune de ces étapes possède sa propre cinétique, les modèles mathématique et la détermination des constantes y étant associées est donc complexe.

Cependant, la désactivation des catalyseurs à base de cuivre utilisés est un problème. En général, elle a lieu plus tôt quand la concentration en phase gaz du furfural augmente, ce qui rend l'étude cinétique difficile dans ces conditions[77].

Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer cette désactivation ; formation de coke, empoisonnement par absorption de furfural ou des produits de réaction, un changement du nombre d'oxydation du métal utilisé ou même la séparation du métal avec son support. Il semblerait qu'une forte absorption des produits dérivés de cette hydrogénation soit la principale cause de désactivation des catalyseurs à base de chromite de cuivre[87].

6.2.2 Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique en phase liquide

Les opérations industrielles en phase liquide discontinues ne sont pas ou peu utilisées. Les opérations de chargement/déchargement longues et les équipements couteux les rendent difficilement rentable à une grande échelle. Les températures et pressions de travails plus élevées, les problèmes de sélectivité plus importants et une durée de vie de catalyseur réduite par rapport aux procédés en phase gaz[44,69], font que les procédés en phase liquide continu ne sont pas utilisés industriellement.

Cependant, pour optimiser la sélectivité envers l'AF et à terme les coûts de fonctionnement au niveau industriel, de très nombreux systèmes catalytiques ont été testés depuis des années pour l'hydrogénation du furfural en phase liquide :

Tableau 2 : Liste non exhaustive de catalyseurs et des différentes conditions de réaction associées pour l'hydrogénation du furfural en phase liquide (n/a : non renseigné).

Catalyseur	Furfural (%mass.)	Solvant	H_2 (MPa)	Temp. (°C)	Temps (h)	Ratio catalyseur/furfural (poids)	Conversion furfural (%)	Rendement AF (%)	Réf.
Cu-Zn/Kieselguhr	66	eau	12,4	150	2,5	0,1	95	71	[96]
Ni-alliage	100	aucun	0,7	100	6	0,1	100	100	[97]
$(NH_4)Mo_7O_{24}$/RaneyNi	35	isopropanol	2,1	60	6	0,057	99,9	98	[98]
Cu-Al-Fe oxides/$Ca(OH)_2$	100	aucun	11,8	160	0,3	0,0065	99,8	98	[99]
$Cu_{3/2}PMo_{12}O_{40}$/RaneyNi	60	éthanol	2	80	1	0,043	98	97	[100]
Ni-P-B	1,7	éthanol	1,7	80	0,25	0,129	100	80	[101]
Mo-doped Co-B amorp. Alloy	14	éthanol	1	100	3	0,172	100	100	[102]
$Ni_{34,1}Fe_{36}B_{29,9}$	32,9	éthanol	1	100	4	0,086	100	100	[103]
Ce-dopedNi-Bamorp. Alloy	32,9	éthanol	1	80	3	0,086	96,8,	96,8	[104]
Co-Bamorphousalloy	32,9	éthanol	1	110	0,5	0,086	100	100	[105]
Pt-$Sn_{0,3}$/SiO_2	5,6	isopropanol	1	100	4	0,108	100	96	[106]
$NiSn_{0,2}$/SiO_2	5,6	isopropanol	1	100	4	0,108	43	34	[107]
$RhSn_{0,2}$/SiO_2	5,6	isopropanol	1	100	4	0,108	14	13	[107]
NiMoB/γ-Al_2O_3	24	méthanol	5	80	3	0,2	99	90	[108]
CuNi-MgAl mixed oxides	33	éthanol	1	200	2	0,029	93	83	[109]
Ru(II) bis(diimine)complexes	1,45	éthanol	5,1	100	2	0,096	99	99	[110]
Pd/SiO_2	25	*n*-octane	n/a	n/a	n/a	0,09	75	53	[111]
Ir-ReOx/SiO_2	10	eau	6	50	n/a	0,1	100	97	[112]
Cu-Cr oxides	41	*n*-octane	6	200	4	0,082	95	78	[113]
Cu-MgAl mixed oxides	1,2	isopropanol	1	110	1	0,174	63,2	63	[114]
Cu-Zn-Cr-Zr oxides	16,8	isopropanol	2	170	3,5	0,108	100	96	[115]
CuFe oxides	41	*n*-octane	6	200	4	0,082	87	84	[116]
Cu/Al_2O_3	0,96	eau	2	90	2	2,08	81	81	[117]
Ru/Zr-MOF	1,2	eau	0,5	20	4	0,862	95	95	[118]
Co/SBA-15	10	éthanol	2	150	1,5	0,05	92	88	[119]
CuCo/SBA-15	18,6	isopropanol	2	170	4	0,064	99	80	[120]
Pd-Cu/MgO	5,7	eau	0,6	110	1,3	0,08	100	99	[121]

Ru/Zr-MOF	1,5	eau	5	20	4	0,869	94,9	94,9	[118]
Pt/g-C_3N_4	2,23	eau	2	100	1	0,098	98	96,9	[122]
Cu/TiO_2	0,44	cyclopentyl méthyléther	1	125	2	1,92	100	97	[123]
WxC-β-SiC	1	eau	2	90	2	2,08	73,4	60,7	[124]
1.4%Ir/H-MoO_x	5,44	eau	2	30	6	1/1000 (mol.)	100	98	[125]
α-MoC	2,8	methanol	2	150	6	0,13	95	92	[126]
Ni-MFC-500	0,82	methanol	2	160	4	0,25	92,5	59,5	[127]
Cu-MOF	6	isopropanol	1	130	3	0,025 (mol)	97,1	97	[128]
Pd-Cu/HPS-r	5,65	isopropanol	6	120	3	0,043	99,9	87,3	[129]
CoRu-CoO_x	1,9	eau	0,1	120	4	0,3125	100	100	[130]
CuCo/Zn@NPC-600	3,09	furane	2	140	4	0,96	100	100	[131]

Influence de la température

Dans de nombreuses études[100,113–116,119,120,122,127,128,131] il a été montré qu'une augmentation de température augmentait la vitesse de réaction d'hydrogénation, quel que soit le solvant utilisé. Augmenter la température a tendance à favoriser l'hydrogénation du furfural jusqu'au THFA[116].

D'après Villaverde et *al.*[114], comme l'AF est fortement adsorbé sur une surface de cuivre, mais est de moins en moins adsorbé quand la température augmente et que la vitesse de réaction augmente avec la température, il est normal que la température ait une très grande influence sur cette réaction. Ce qui a été également montré avec des catalyseurs Cu-Zn-Cr-Zr où une élévation de 10 °C peut doubler la vitesse de réaction[115].

Audemar et *al.*[119] ont présenté le fait que les réactions secondaires de l'hydrogénation de l'AF étaient diminuées, en présence d'un catalyseur Co/SBA-15, quand la température était abaissée.

Cet effet est nettement visible dans l'étude de Srivastava et *al.* [120] où l'on observe qu'au-delà de 170 °C, la sélectivité en AF chute au profit de la formation du méthyl furane et du cyclopentanol. À 190 °C la conversion du furfural est impactée et diminue d'environ 10 % par rapport à la conversion totale à 170 °C, cet effet est contraire à ce qui a été reporté dans les études précédentes.

Chen et *al.*[128] n'ont pas détecté d'impact sur la sélectivité de leur réaction quand la température était augmentée, contrairement à la conversion du furfural, qui est passée de 50 % à 110 °C à 100 % à 130 °C. Ces observations sont similaires à celles réalisées par Fan et *al.*[131], où seule la conversion augmente avec la température.

Nous pouvons difficilement conclure à un impact identique de la température sur la réaction d'hydrogénation du furfural en phase liquide, cela dépend énormément d'autres conditions réactionnelles. Le plus souvent, un accroissement de la température élève la vitesse de réaction d'hydrogénation, ce qui peut conduire à une diminution de la sélectivité envers l'AF, à contrario, une diminution de la température peut augmenter la sélectivité, mais diminue la vitesse de réaction.

Influence de la pression

En présence de NiMoB/γ-Al_2O_3[108] une augmentation de la pression permet d'accélérer l'hydrogénation, mais influence la sélectivité, car à partir d'un certain temps, l'AF est à son tour hydrogéné et le nombre de co-produits croît. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une pression plus forte permet de dissoudre plus d'hydrogène dans le solvant utilisé et accélère la réaction. Il en est de même en présence des catalyseurs Cu-Cr[113],Cu-Zn-Cr-Zr[115], Co/SBA-15[119],Cu-Co/SBA-15[120],Ir/H-MoOx[125], Ni-MFC 500[127], Pd-Cu/HPS-r[129] entre autres.

Il semble que l'utilisation d'un catalyseur Cu-MOF[128] ne permette pas de modifier la sélectivité de cette réaction quand la pression d'hydrogène s'accroit, il en est de même pour un catalyseur CuCo/Zn@NPC-600[131]. Avec un catalyseur type Co/SBA-15[119], une élévation de pression peut même conduire à la formation de polymères noirs issus de la dégradation du furfural et de l'AF.

Les études réalisées semblent coïncider sur le fait qu'une augmentation de pression de dihydrogène permet d'accélérer la réaction d'hydrogénation et de ce fait, permet d'accroître la conversion du furfural. Cependant, même si la majorité des travaux nous montrent qu'une augmentation de la pression de dihydrogène diminue la sélectivité en AF, il semblerait que cela ne soit pas le cas en présence de tous les catalyseurs.

Influence du solvant

En présence de Pd-Cu/MgO[121], la modification du solvant entraine un fort impact sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. L'eau permet d'obtenir une vitesse de réaction élevée, puis l'utilisation de solvants moins polaires comme des alcools (méthanol, isopropanol) ralenti la réaction, qui est de nouveau ralenti quand des alcanes ou des composés très peu polaires (MIBK, Dioxane) sont utilisés comme solvants. Dans cette étude la sélectivité n'est que peu impactée par les solvants quand la conversion est supérieure à 64,9 % (avec des solvants comme le méthanol, l'isopropanol et l'eau).

Chen et *al.*[122] ont observé les mêmes effets avec un catalyseur à base de platine. L'eau permet d'obtenir un rendement proche de 100 % en AF. L'utilisation d'éthanol ou d'isopropanol diminue l'activité et la sélectivité est impactée par la formation de produits secondaires comme de l'acétal (pour l'éthanol) et du 2-isopropoxyméthylfurane (pour l'isopropanol). L'utilisation d'un alcane comme l'octane inhibe fortement la réaction et augmente la sélectivité en furane. Dans cette étude, c'est la polarité du solvant utilisé qui semble influencer l'issue de la réaction.

Xie et *al.*[125] ont étudié divers solvants en présence d'un catalyseur Ir/H-MoOx. Encore une fois, dans les mêmes conditions, la conversion du furfural décroit avec la polarité du solvant : eau > éthylène glycol > éthanol > isopropanol/eau > isopropanol > tétrahydrofuran.

Étonnamment, en présence de ZJU-199-350 (catalyseur formé d'une structure de polymère organique et de cuivre sous forme Cu/CuO_x), Chen et *al.*[128] observent un faible rendement en AF (18,6 %) avec l'eau utilisée comme solvant. Dans cette étude, le toluène en tant que solvant augmente considérablement la sélectivité en AF (93 %), mais la conversion du furfural n'est que de 60 %. Les essais portant sur le méthanol et l'isopropanol montrent des rendements nettement supérieurs (97 % et 95,8 %) dans les mêmes conditions. D'après cette étude, l'hydrophobicité et les propriétés de surface de la matrice organique du catalyseur utilisé pourrait expliquer la faible sélectivité dans l'eau, le fufural pouvant difficilement accéder aux centres catalytiques. Pour le toluène, c'est la faible solubilité de l'hydrogène qui limiterait la conversion, l'utilisation d'alcools pourrait alors favoriser l'activation du furfural.

Fan et *al.*[131] ont observé les mêmes effets avec le catalyseur CuCo/Zn@NPC-600. Le toluène et l'acétonitrile donnent de faibles rendements (environ 44 % et 8 %). À l'inverse, les alcools, l'acétate d'éthyle et le tétrahydrofuran permettent d'obtenir de bien meilleurs rendements (supérieurs à 95 %).

En résumé, il est probable que, plus la polarité du solvant diminue plus l'activité du catalyseur diminue. Il est à noter que cette observation n'est pas unanime, dans les études les plus récentes, l'eau n'est pas le solvant permettant d'atteindre la plus haute conversion du furfural, ce sont les alcools qui jouent ce rôle.

Quant à la sélectivité, elle est dépendante de nombreux paramètres et ne peux pas être corrélée uniquement au choix du solvant. Cela pourrait s'expliquer par la différence de solubilité de l'hydrogène dans les solvants, mais dans l'eau, elle est plus faible que dans la plupart des solvants organiques. Il semblerait donc que d'autres mécanismes, très probablement liés à la nature du catalyseur utilisé, expliquent cette tendance.

Autres produits formés

Outre les nombreux produits présentés précédemment, selon les conditions expérimentales, d'autres composés ont pu être détectés lors de l'hydrogénation du furfural. Des éthers, comme le 2-isopropoxymethylfuran[122] ont été observés lors de l'hydrogénation du furfural dans des alcools. Dans l'éthanol, avec ou sans catalyseur SBA-15, Audemar et *al.* ont détecté une production d'acétal issu du furfural[119]. Cette observation concorde avec les tests effectués dans l'éthanol par Chen et *al.*[122] avec un catalyseur à base de platine. Il en est de même pour le méthanol avec un catalyseur Pt-Cu[132].

Guo et *al.*[127] ont montré qu'une augmentation de la pression en dihydrogène, dans le méthanol, permet de réduire la sélectivité en acétal. Néanmoins, la sélectivité en AF n'augmente pas d'autant, c'est le THFA qui est alors favorisé. Dans cette étude, un mécanisme d'hydrogénation avec comme intermédiaire l'acétal formé a été proposé. Cette déduction a été faite car ils ont observé une sélectivité totale en faveur de l'acétal en début de réaction, puis une diminution de cette sélectivité au fur et à mesure que la conversion du furfural augmente. Cependant, toutes les expériences utilisant des alcools comme solvant d'hydrogénation ne mènent pas nécessairement à la formation d'acétal.

Dans la réaction d'hydrogénation du furfural en phase liquide, la sélectivité des catalyseurs employés est variable et ne dépend pas uniquement des propriétés de celui-ci. Le type de solvant employé, la température, la pression sont quelques-uns des paramètres qui impactent énormément la conversion du furfural.

6.2.3 Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique par transfert d'hydrogène

L'AF peut également être produit par transfert d'hydrogène, en utilisant un alcool, qui s'oxyde en cétone, alors que le furfural, se réduit en AF (Schéma 18).

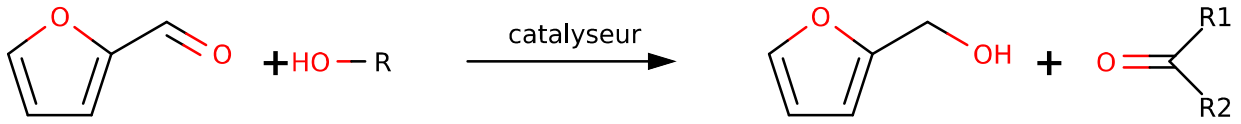


Schéma 18 : Équation bilan du transfert d'hydrogène entre un alcool et l'alcool furfurylique, Où le groupement R est une chaine alkyle, et R1 et R2 des groupements alkyles ou des atomes d'hydrogène.

L'isopropanol, alcool le plus étudié pour cette réaction, peut être converti en acétone en présence d'un catalyseur Ru/C et d'acides de lewis[133], de microsphères de zirconium-furandicarboxylate[134],ou de catalyseurs bimétallique de cuivre et palladium[135],ou $LaFeO_3$[136], des zéolites Li-Sn-BEA[137], ou même des catalyseurs type SBA-15 dopé au zirconium[138].

Le *n*-butanol est un autre exemple d'alcool pouvant être utilisé, en présence d'un catalyseur composé de fer supporté sur du carbone[139] par exemple.

6.3 Résinification de l'alcool furfurylique

L'AF, tout comme le furfural, est utilisé industriellement pour synthétiser des résines polymères, avec de nombreuses applications. Il est important de noter qu'ici, nous ne parlerons que de la polymérisation de l'AF seul, sans ajout d'autres produits dans la matrice du polymère. Il s'agit alors de résinification de l'AF.

Les premières études de A.P. Dunlop et *al.*[140] sous tutelle de la *Quaker Oats Company*, ont montré que l'AF pouvait réagir sur lui-même dans une réaction de déshydratation. Plusieurs tests de dégradations ont été effectués ; à reflux seul, chauffé dans un tube scellé, ou mélangé avec de l'eau, ou de l'acide chlorhydrique (HCl), entre autres. Après une première distillation pour éliminer l'AF, une distillation sous vide, plus poussée, est effectuée sur les résidus.

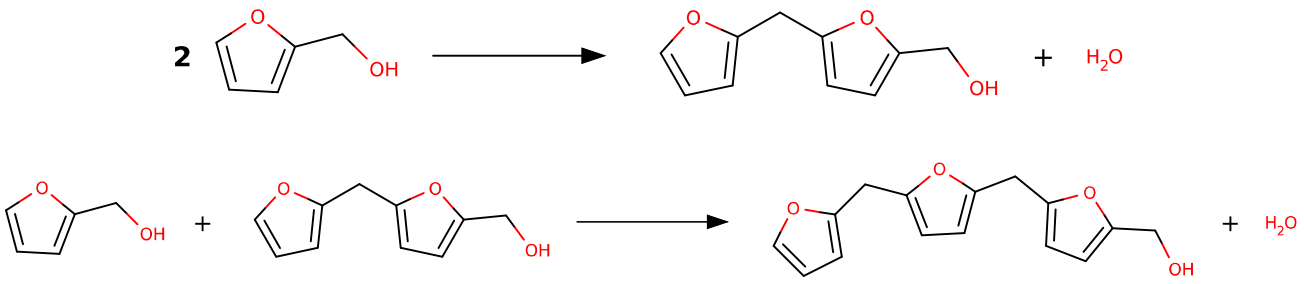


Schéma 19 : Premières étapes de résinification de l'alcool furfurylique.

Trois phases distinctes sont récupérées de ces résidus. La première phase, jaune pâle et liquide correspond en majorité au dimère d'AF. La deuxième phase, jaune et liquide, avec des propriétés similaires à la première correspond au trimère. La phase restante est solide et noire et se décompose quand elle est chauffée.

Seul, plus l'AF est exposé à une température élevée, plus il se déshydrate et polymérise rapidement. Dunlop et *al.*[140] ont alors proposé des stabilisateurs organiques basiques comme la *n*-butyle amine et la pipéridine. Dans cette étude, de l'AF pur est chauffé à 150 °C pendant 10,5 h, seul, 33 % de sa masse est converti. En présence de *n*-butyle amine cette conversion chute à 0,4 % et 1,1 % pour la pipéridine.

La distillation plus poussée effectué par J.B. Barr et S.B. Wallon[141] a permis de déterminer avec plus de précision les compositions des éventuels produits intermédiaires de la polymérisation de l'AF (Schéma 20). Ils ont alors décelé la présence de fragments intermédiaires possédant une fonction éther ou de fragments de faible degré de polymérisation sans fonction alcool.

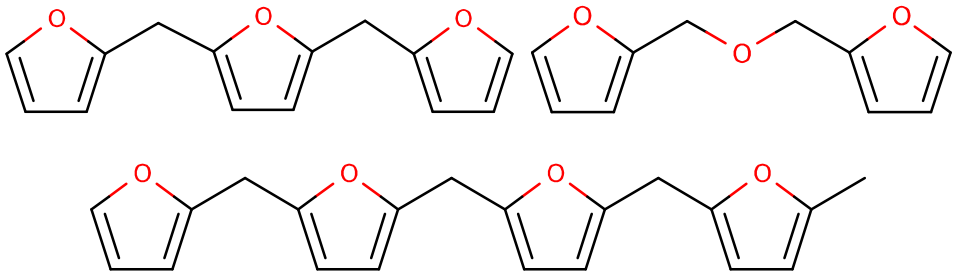


Schéma 20 : Exemples de molécules intermédiaires de la résinification de l'alcool furfurylique[141].

Cependant une question restait en suspens, pourquoi une chaine linéaire, qui ne devrait pas être conjuguée, mène à une résine noire composée d'enchevêtrements chaotique de groupement furaniques liés entre eux ? Choura et *al.*[142] ont alors déterminé que cela était dû à deux mécanismes, une substitution électrophile sur les atomes de carbones qui ne font pas partis du cycle furanique et/ou d'une réaction de Diels-Alder entre deux chaînes linéaires, menant alors à des chaînes linéaires interconnectées (Schéma 21).

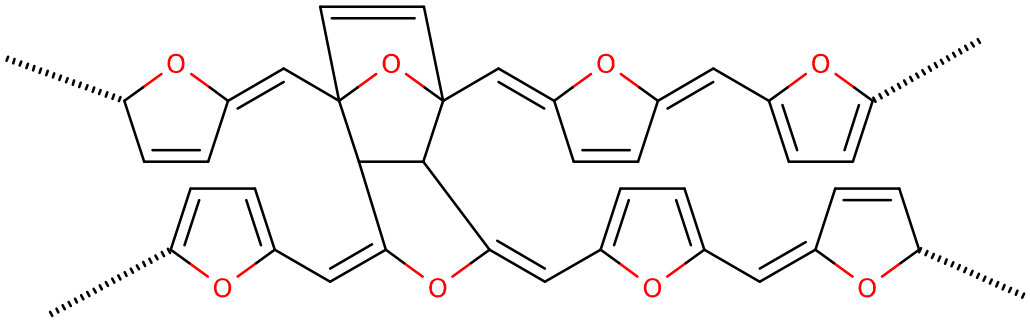


Schéma 21 : Représentation de deux chaines linéaires issues de la polymérisation de l'alcool furfurylique interconnectées[142].

Au court d'une étude sur la structure des polymères issus de l'AF par spectroscopie infrarouge, Robert T. Conley et Ignatius Metil[143] ont montré que les polymères d'AF, qu'ils soient issus d'une résinification induite par la température ou par une catalyse acide, possédaient des fonctions cétone. Ils en ont conclu que certains cycles furaniques s'ouvraient lors d'un équilibre céto-énolique (Schéma 22).

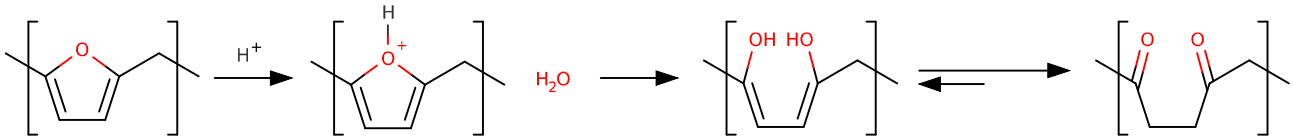


Schéma 22 : Ouverture de cycle furanique au sein d'une chaîne polymère d'alcool furfurylique[143].

Toutes ces études ont permis à C.R. Schmitt[144] de dresser une représentation générale de la constitution de polymères issue de l'AF (Schéma 23).

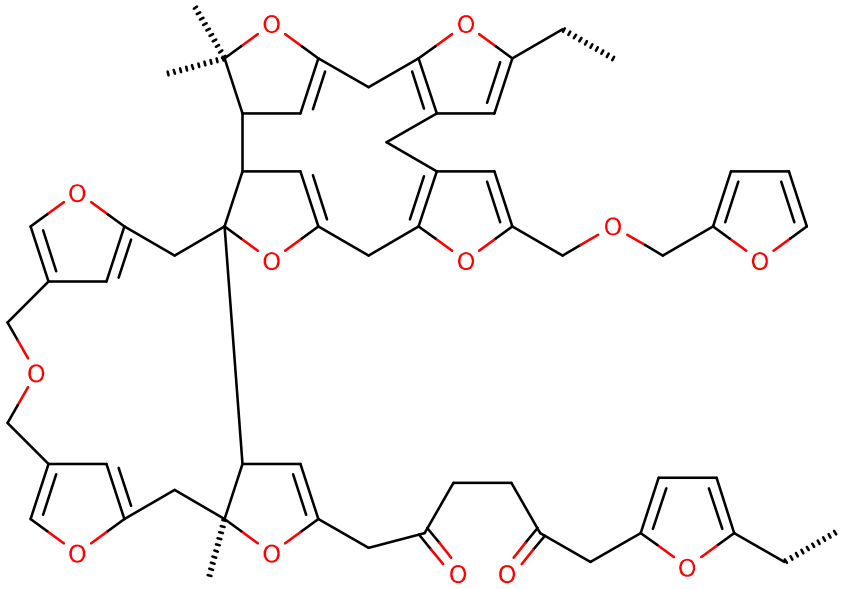


Schéma 23 : Structure proposée de polymère d'alcool furfurylique[144].

La structure des polymères issus de la résinification de l'AF est donc très dépendante de leur voix de synthèse. Cependant, des mécanismes communs de leur formation peuvent être relevés ; la déshydratation et une réaction de l'AF sur lui-même, des ouvertures de cycle furanique et des connections de chaînes linéaires. L'une des principales difficultés liées à l'utilisation de l'AF comme réactif est de minimiser la résinification de celui-ci, car les résidus de cette réaction sont peu valorisables.

7 Alkyl lévulinate

7.1 Utilisation

Les AL sont de très bons candidats pour substituer les composés issus de la pétrochimie.

F. Govers breveta une méthode de purification d'huile minérale, utilisant des AL[145]. Bayarri Ferrer et *al.*[146] ont également suggéré l'utilisation d'AL dans un procédé de dégraissage de surfaces métalliques, ce qui permet d'obtenir des résultats équivalents à l'utilisation industrielle de produits comme le trichloréthylène, très toxique.

Il est aussi possible d'utiliser des AL comme base pour la synthèse de médicaments[147–150].

Les AL peuvent être utilisés en tant que produits de base pour la synthèse chimique, par exemple pour former des *n*-alkyl-pyrrolidones[151]. La réaction la plus décrite, dans la littérature, pour la synthèse de composés à partir d'AL est la formation de la GVL[152].

Il est également possible d'utiliser les AL comme additifs, par exemple dans des parfums ou des arômes[153], des polymères[154–156], dans des agents d'enrobage pour du latex[157]. De même, les AL peuvent être utilisés comme additif pour carburant, diesel, biocarburant et biodiesel[158–160] , ils sont alors une source d'oxygène permettant d'améliorer la combustion.

7.2 Formation

7.2.1 À partir de l'alcool furfurylique

L'une des méthodes pour la formation d'AL est l'alcoolyse, réaction de l'AF en présence d'un alcool (Schéma 24). Usuellement le nom de cette réaction peut être modifié selon la nature de l'alcool qui réagit avec l'AF (éthanolyse pour la réaction avec l'éthanol par exemple). Si de l'eau est utilisée à la place d'un alcool, on obtiendra généralement l'acide lévulinique.

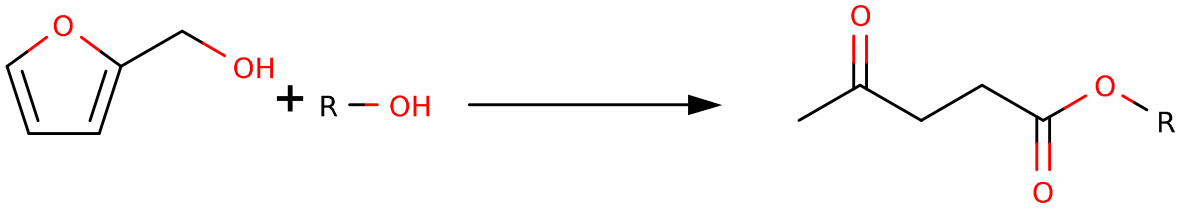


Schéma 24 : Équation bilan de l'alcoolyse de l'alcool furfurylique en alkyl levulinate ou acide lévulinique, Où le groupement R- correspond à une chaine alkyl ou à un atome d'hydrogène.

Mécanisme réactionnel

Malgré les nombreuses études sur la réaction d'alcoolisation de l'AF en AL, le mécanisme de réaction et les intermédiaires en présence sont encore discutés.

Zhang et *al.*[161] sont les premiers à avoir proposé un mécanisme pour cette réaction (Schéma 25). Le détail est centré sur la conversion de l'alkyl furfuryléther formé, puis une 1,4-addition d'alcool sur le cycle furanique permet l'ouverture du cycle :

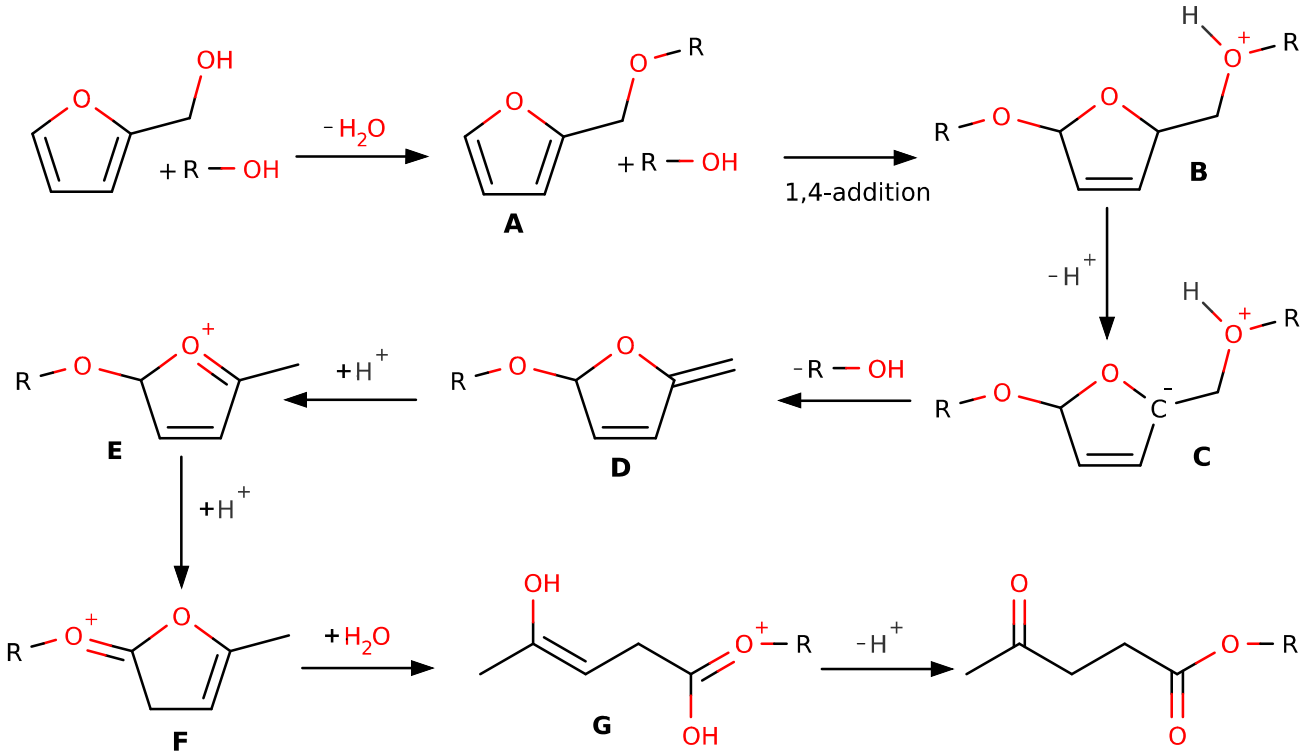


Schéma 25 : Possible mécanisme pour la conversion d'alcool furfurylique en alkyl lévulinate[161].

Dans ce mécanisme (Schéma 25, p46), l'intermédiaire **D**, en théorie isolable car non chargé, n'a pas été purifié ou détecté, même dans d'autres études. En 2012, Huang et *al.*[162] ont proposé un mécanisme différent, car ils ont détecté de la 5-trimethoxypentan-2-one formée lors de cette réaction (Schéma 26).

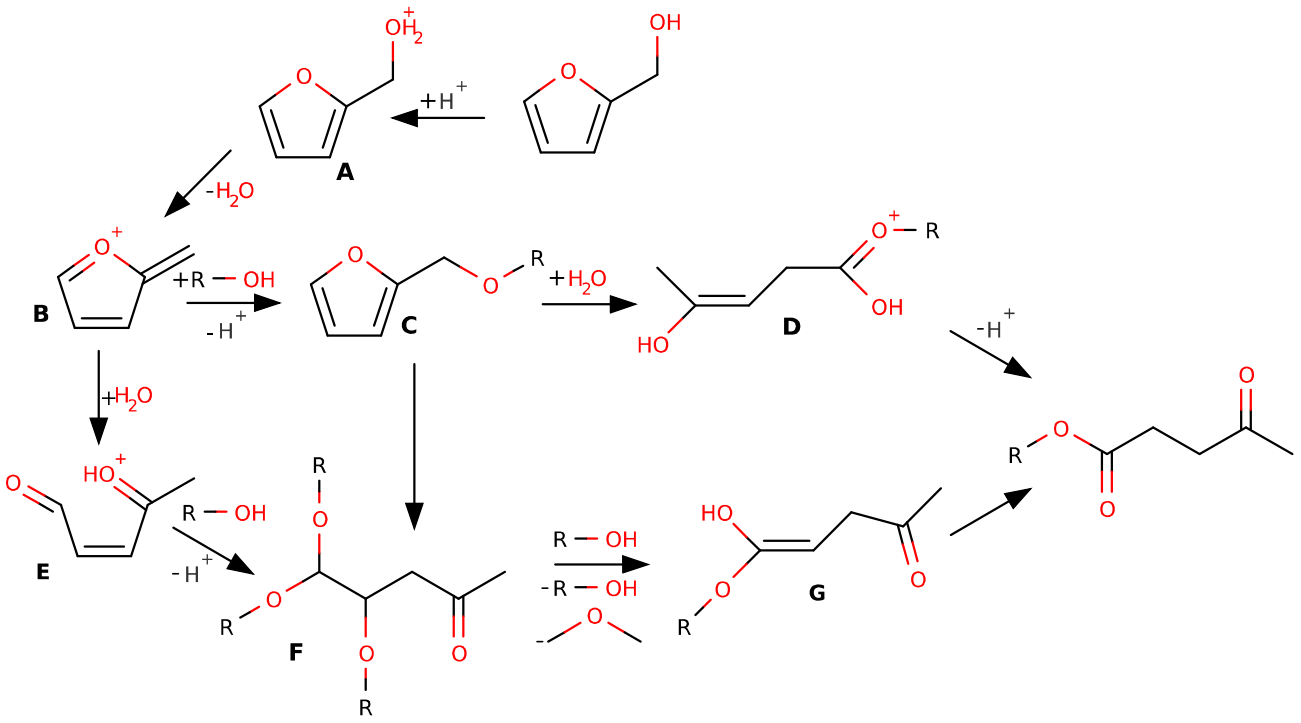


Schéma 26 : Mécanisme proposé par Huang et *al.*[162].

Cette fois, le mécanisme proposé (Schéma 26) est justifié par la formation de deux intermédiaires principaux. L'ion (**B**) formé à partir de l'ionisation puis déshydratation de l'AF, l'ion (**B**) peut alors mener soit à l'alkyl furfuryl éther (**C**) soit au 4,5,5-trialkoxypentan-2-one (**F**) et à une libération d'éther. Ces intermédiaires (**C**) et (**F**) mèneront ensuite à l'alkyl lévulinate. Il est à noter que des essais ont permis de déterminer que l'alkyl furfuryl éther (**C**) pouvait mener à la 4,5,5-trialkoxypentan-2-one (**F**).

Des simulations ont été effectuées par l'équipe de Maldonado[163], trois chemins réactionnels ont alors pu être proposés. Deux de ces trois chemins montrent une production mole à mole d'éther par rapport à l'AL. Il en résulte une équation bilan sensiblement différente de l'équation communément exposée (Schéma 27).

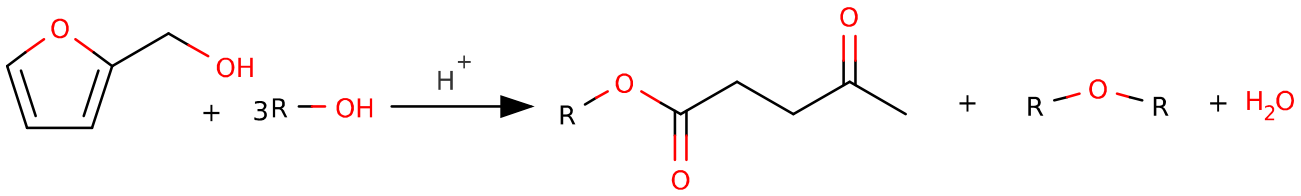


Schéma 27 : Équation bilan de l'alcoolyse de l'alcool furfurylique formant un éther dépendant de l'alcool aliphatique utilisé comme réactif.

Cependant, leur étude a montré que la quantité d'éther formé lors de cette réaction en présence d'amberlyst 15 dans des solvants différents n'était pas équivalente. Le rapport molaire éther/AL maximum obtenu est de 0,45. Cela signifie donc que le chemin réactionnel principal ne mène pas à la formation d'éther. Maldonado et *al.* précisent également que l'alkyl furfuryl éther formé est converti en 4,5,5-trialkoxypentan-2-one et ne donne pas lieu directement à la formation d'AL contrairement aux propositions précédentes.

Récemment, Ren et *al.*[164] ont proposé un mécanisme où l'alkyl furfuryléther est converti en cation (Schéma 28), ordre inverse du mécanisme de Huang et *al.* (où (**B**) donne (**A**)) :

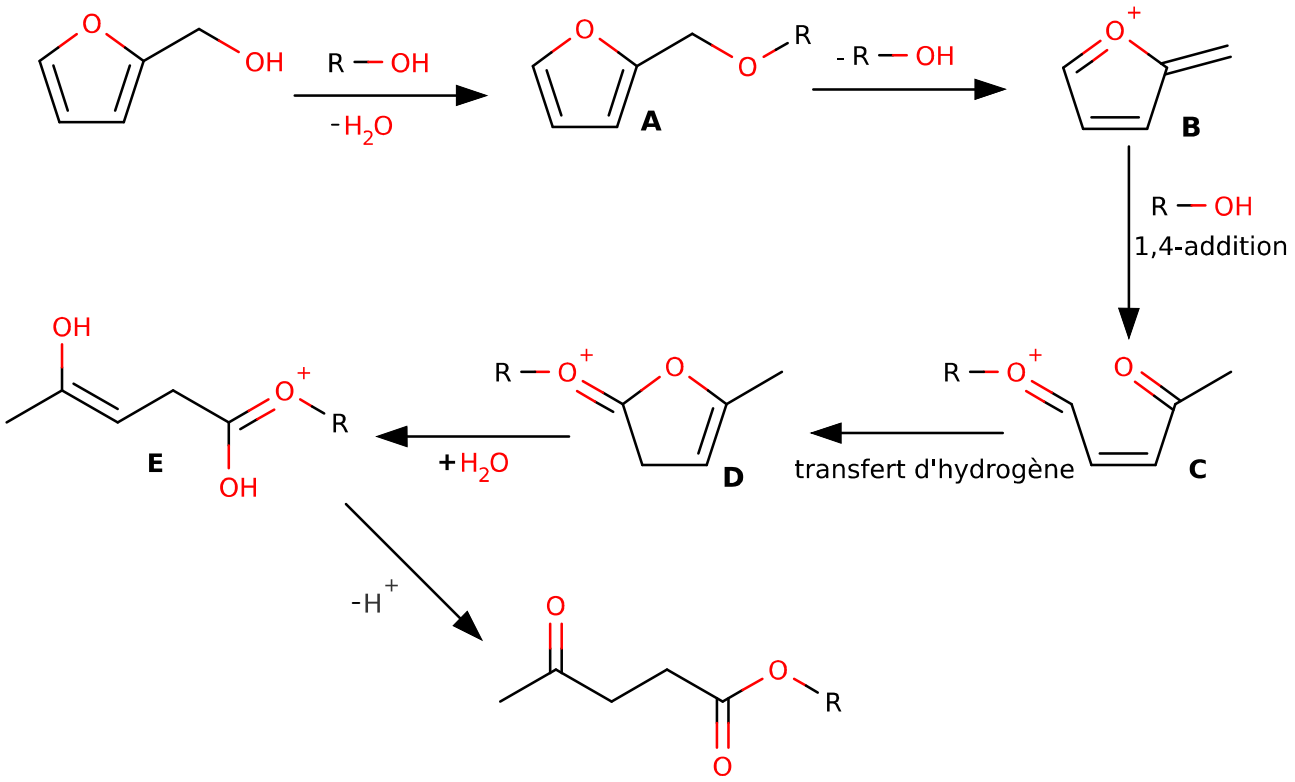


Schéma 28 : Mécanisme réactionnel d'alcoolyse de l'alcool furfurylique proposé par Ren et *al.*[164].

Dans ce mécanisme c'est l'alkyl furfuryéther (**A**) qui mène au cation (**B**). Deux autres intermédiaires ont été détectés mais non identifiés lors de cette étude.

En plus des AL étudiés, des co-produits comme les dialkyl éther[163,165–169], la 4,5,5-triethoxypentane-2-one[166,169–171], la 5,5-dibutoxy-2-pentanone[167] ont pu être détectés dans de nombreuses publications. Ce qui montre bien une différence significative des mécanismes mis en jeu d'une étude à l'autre et une difficulté d'unifier simplement toutes les molécules mises en jeu dans cette transformation. Il a été relevé que la majorité de la polymérisation de l'AF a lieu en début de réaction[172] en présence de catalyseur acide.

La quantité importante de paramètres pouvant être modifiés dans cette réaction ne nous permet pas de donner des conclusions unanimes sur leurs effets. Cependant, des tendances et points communs peuvent être relevés.

Nature des catalyseurs employés

Cette conversion de l'AF peut avoir lieu en présence d'un catalyseur acide adéquat. Historiquement ce sont des catalyseurs acides forts qui ont été utilisés[173–176], mais leur inconvénient majeur est la perte due à la polymérisation complexe de l'AF en présence de tels acides[177]. Pour éviter cela, une méthode consiste à diluer l'AF.

J.-P. Lange et *al.*[165] ont montré en premier lieu, l'efficacité de certains catalyseurs solides comme des zéolites (ZSM-5, ZSM-12, ZSM-23, Beta, Mordenite et Y) et des résines échangeuses d'ions (Amberlyst 15, 35 et 36).

Les zéolites et les résines échangeuses d'ions sont des catalyseurs solides qui ont été très étudiés pour cette réaction. Les résines sont parmi les plus actives, mais présente un risque de lixiviation dans le mélange et de stabilité à haute température[165,178]. La pollution de la surface des catalyseurs hétérogènes, comme les résines, par les oligomères et polymères d'AF est un problème majeur dans leur utilisation. Il en résulte une perte d'activité et une désactivation[179]. Les zéolites y sont elles aussi soumises[180].

Effets de la température

La température joue un rôle crucial dans l'alcoolyse de l'AF. Une température trop basse défavorise la transformation de l'intermédiaire alkyl furfuryléther en AL, il en résulte une cinétique très lente et un rendement faible[161,164–168,180,181], la formation des co-produits est alors favorisée.

Par exemple, Zhang et *al.*[161] ont montré dans leur étude qu'après 2 h de réaction, le rendement en butyl lévulinate (BL) est de 50 % à 110 °C. Celui-ci chute à 17 % à 90 °C et à 4 % à 70 °C. Le même effet a été observé par Tiwari et *al.*[168] dans l'éthanol, le rendement en EL est alors de 55 % à 110 °C après 2 h de réaction contre 95 % de rendement à 120 °C.

À contrario, une température trop élevée et la polymérisation de l'AF prend le pas sur sa conversion en AL[162,164,172,180,182]. L'alcool choisi en tant que solvant pour réagir sur l'AF, peut thermodynamiquement fixer la température quand les expériences sont réalisées à reflux à pression atmosphérique, il en résulte un meilleur rendement quand la température d'ébullition de l'alcool augmente[167,183].

Quantité de catalyseur par rapport à l'alcool furfurylique

La quantité de catalyseur, relativement à l'AF, a une influence notable sur cette réaction. Quand la quantité de catalyseur augmente, le rendement augmente[161,162,167,169,181], jusqu'à une certaine limite[162,164,182]. Par exemple Wang et *al.*[169] ont constaté une vitesse de réaction multipliée par 1,5 quand la quantité de catalyseur passe de 0,1 mmol à 0,6 mmol (le rendement passe de 65 % à 64 % à 3 h de réaction). Huang et *al.*[162] constatent également une augmentation de la vitesse d'un facteur 1,3 quand la quantité de catalyseur est doublé (de 0,1 mmol à 0,2 mmol, le rendement en AL passe de 60 % à 80 % après 5 min). Zhang et *al.*[161] ont observé une vitesse multipliée par 3 quand la quantité de catalyseur était multipliée par 5, passant de 1 %mol. relatif à l'AF à 5 %mol. (le rendement passe de 30 % à 85 % après 10 h de réaction).

Si la quantité de catalyseur devient trop importante, la polymérisation de l'AF devient trop importante et le rendement chute[162,164], en faveur des co-produits, généralement les polymères d'AF. Huang et

al.[162] montrent par exemple qu'au-delà de 0,2 mmol de catalyseur employé, le rendement en AL chute et les réactions secondaires sont favorisées.

Dans certains cas, une limite est atteinte et la quantité de catalyseur n'influe plus sur le rendement en AL. Tiwari et *al.*[168] ont montré que l'augmentation de la quantité de catalyseur, au-delà d'une certaine charge ne changeait en rien le rendement en éthyl lévulinate (EL). Dans cette étude, l'augmentation de la concentration en catalyseur au-delà de 7,5 $g.L^{-1}$ n'a plus d'effet significatif.

Quantité d'alcool furfurylique

La concentration en AF est déterminante du point de vue de la sélectivité et du rendement de la réaction[166,167,182]. Pour éviter une trop forte concentration, il est possible d'ajouter lentement, dans un mélange d'alcool avec le catalyseur étudié, l'AF pur ou en solution dans l'alcool[184]. Une dilution de l'AF permet d'éviter une trop forte polymérisation de celui-ci, polymérisation qui induit une perte de rendement en AL à plus forte concentration[164,168,182]. Cependant, trop diluer l'AF réduit énormément la vitesse de conversion de celui-ci[161], voir, fait chuter le rendement[164].

Zhang et *al.*[161] ont étudié la réaction d'alcoolyse dans le *n*-butanol à 4 concentrations en AF différentes (7,7 %mass., 4 %mass., 2,4 %mass. et 1,8 %mass.). Après 12 h de réaction, le rendement maximal est de 88 % en BL et est obtenu à une concentration de 2,4 %mass.. Au-delà, le rendement diminue à cause de la polymérisation (rendement de 79 % de BL à 4 %mass. en AF et 56 % de BL à 7,7 %mass. en AF). En deçà, le rendement diminue à cause de la dilution, 82 % de rendement en BL sont obtenus à une concentration de 1,8 %mass. en AF.

Ren et *al.*[164] ont étudié l'effet de la dilution de l'AF dans l'éthanol. Dans les mêmes conditions, après 1 h de réaction, le rendement en EL est de 79 % à une concentration de 0,6 %mass.. Ce rendement augmente à 83 % quand la concentration est abaissée à 0,28 %mass.. Puis, après une dilution plus importante, à une concentration de 0,19 %mass., le rendement tombe à 76 %.

Hao et *al.*[181] ont effectué une série de quatre tests à différentes concentrations en AF (0,05 $mol.L^{-1}$, 0,1 $mol.L^{-1}$, 0,2 $mol.L^{-1}$, 0,3 $mol.L^{-1}$) en présence de $[MIMBS]_5[AlW_{12}O_{40}]$. On constate alors que le rendement, après 7 h de réaction, augmente avec la concentration jusqu'à un optimum (rendement de 94 % obtenu à une concentration de 0,1 $mol.L^{-1}$), puis chute si la concentration en AF est encore augmentée.

Effets de l'eau

Dans la réaction d'alcoolisation, l'étude du mécanisme réactionnel a montré que l'eau joue un rôle de produit et de réactif dans les différentes étapes, ce qui rend sa consommation nulle, sauf quand de l'éther est produit. Cependant des travaux ont mis en évidence un impact de la quantité d'eau introduite dans le mélange[179,181].

Ajoutée en quantité catalytique, l'eau peut augmenter le rendement en AL. Il semblerait que la seconde étape de la réaction soit accélérée. En effet, Song et *al.*[179] ont montré qu'en présence de 5 équivalent (eq.) molaire en eau, par rapport à l'AF, dans de l'éthanol, le rendement en EL était légèrement supérieur au même système sans eau (rendement de 69,8 % sans eau et 74,3 % avec 5 eq.). Ils ont également constaté que le rendement en EFE est environ 8 % inférieur en présence d'eau. Ce qui signifie que l'intermédiaire et moins présent.

Lima et *al.*[180] ont montré qu'en présence d'un catalyseur de type ZSM-5 zéolite, l'utilisation de peu d'eau (1 % en volume) ne change pas drastiquement la réaction, mais qu'un ajout plus important (5 % en volume ou plus) oriente le système vers la formation d'acide lévulinique.

M.S. Tiwari et *al.*[168] ont confirmé que l'eau était essentielle à la seconde étape de la réaction. Après 40 min, une réaction d'éthanolisation de l'AF est stoppée et du catalyseur frais est introduit. Puis l'utilisation d'un tamis moléculaire permet de comparer la suite de la réaction avec une quantité d'eau nulle. On note alors une nette différence dans l'évolution des rendements en EL entre les différents tests. Dans ce cas, quatre eq. d'eau (relatif à la quantité d'éthylfurfurylether formée après 40 min) semble être la quantité optimum, car le rendement en EL passe de 48 % à 100 % après 2 h. Une absence d'eau ralenti énormément la réaction, après 2 h, le rendement en EL passe de 48 % à 60 %.

Effets de l'alcool

Hao et *al.*[181] ont étudié l'influence de la nature de l'alcool utilisée en tant que solvant, en fixant les autres paramètres expérimentaux. Il s'avère que plus la chaine alkyle de l'alcool est grande (du méthanol au *n*-butanol), plus le rendement augmente. Un effet stérique a pu être relevé car l'utilisation d'isopropanol mène à un rendement plus faible (63 %) qu'avec du *n*-propanol (67 %).

Ren et *al.*[164] ont comparé l'utilisation de méthanol, éthanol et *n*-butanol en tant que solvant pour cette réaction, une nouvelle fois, l'augmentation de la chaine carbonée (avec 1, 2 et 4 atomes de carbone) permet d'augmenter le rendement en AL, respectivement 73 %, 83 % et 86 % pour cette étude.

7.2.2 Autres méthodes de synthèse

Une autre voix de synthèse importante des AL est l'estérification de l'acide lévulinique (Schéma 29).

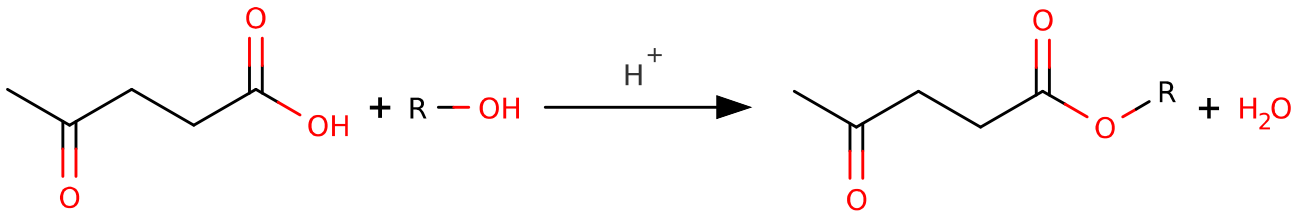


Schéma 29 : Réaction d'estérification de l'acide lévulinique en présence d'un alcool aliphatique.

Tout comme la réaction d'alcoolyse, l'estérification de l'acide lévulinique est catalysée par des acides. Des catalyseurs les plus étudiés sont des catalyseurs organosulfonnés de type SBA-15[185–187], SBA-16[188] modifiés, ou des zéolites[189–191]. Des catalyseurs moins conventionnels comme de l'acide phosphotungstique supporté sur zirconium[192], des nanotubes de titane organosulfonnés[193], du PDVTA organosulfonné[194], ou des liquides ioniques[195] sont également efficaces. Il est même possible de réaliser cette réaction sans catalyseurs[196]. Cette réaction peut avoir lieu en phase gaz[186].

D'autre réactions moins conventionnelles, permettent de produire des AL, nous pouvons citer par exemple l'utilisation directe de matière première comme des microalgues[197] ou la conversion d'α-angelica lactone[198].

7.2.3 Synthèse dite « One-pot » des alkyl lévulinates

La synthèse one-pot des AL consiste à combiner plusieurs réactions dans un même réacteur, cela a pour but d'augmenter le rendement global des mécanismes mis en jeu et d'éviter la multiplication d'étapes de purifications et de réactions successives.

Cette technique peut être appliquée à la synthèse des AL. De nombreux chercheurs ont étudié la conversion de la biomasse en produits d'intérêt en one-pot. Cependant, la sélectivité d'une telle réaction est souvent difficile à contrôler.

Synthèse one-pot des alkyl levulinate à partir de la biomasse

Un brevet de Garves[199] expose une méthode utilisant de la cellulose biosourcée, de l'alcool et de l'acide sulfurique pour synthétiser des AL. Le rendement maximum obtenu est de 41,7 % en masse après purification par un autre solvant.

L'acide sulfurique est un catalyseur simple et a également été étudié par Le Van Mao et *al.*[200] et Yamada et *al.*[201]. Ils ont proposé une méthode utilisant de l'acide sulfurique dilué dans de l'eau ou de l'éthanol pour convertir des particules de bois, de la pulpe de papier et même de l'herbe en diverses molécules d'intérêt. Il en résulte un mélange de diéthyle éther, de formate d'éthyle, d'acétate d'éthyle, de furfural, d'EL et d'autres résidus, restant majoritaires dans la plupart de leurs essais.

D'autres catalyseur, comme le $[MIMPS]_3PW_{12}O_{40}$[202], des poly(aryleneoxindole) sulfonés[203], de l'$H_4SiW_{12}O_{40}$, de la Sn-Beta zeolite[204] et du sulfate d'aluminium[205] ont été utilisés pour convertir de la cellulose en AL.

Industriellement, utiliser de la biomasse en synthèse one-pot n'est pas une tâche facile du fait du nombre élevé de co-produits formés. Il est alors nécessaire d'avoir recourt à des étapes de purification pour récupérer les produits recherchés et/ou à une forte dilution.

Synthèse one-pot des alkyl lévulinates à partir des sucres

L'utilisation de sucres dérivés de la biomasse en réaction one-pot pour former des AL a pour objectif de réduire le nombre de purification des produits intermédiaires formés. La faisabilité de cette conversion one-pot a été étudié dans la littérature (Tableau 3).

Tableau 3 : Liste non exhaustive des différents catalyseurs et des conditions réactionnels associées utilisés pour convertir les sucres en alkyl lévulinates.

Catalyseur	Sucre	Concentration (%mass.)	Solvant	Temp. (°C)	Rendement (%)	Réf.
H-USY	glucose	3,03	ethanol	150	41	[206]
CNT-PSSA	fructose	1,56	*n*-butanol	120	87	[207]
$[3,2H]_3[PW_{12}O_{40}]_2$	fructose	1,56	ethanol	120	80	[208]
$Ti_{0,75}TPA$	glucose	5,33	ethanol	120	21	[209]
$Ti_{0,75}TPA$	fructose	5,33	ethanol	120	63	[209]
K-HPW	fructose	2,44	éthanol/toluene (90/10 vol.)	150	68,7	[210]
SnSiW	fructose	1,43	éthanol	160	61	[211]
$HPW_4Mo_{10}O_x$	fructose	1,19	THF/eau/éthanol (6/2/2 vol.)	170	62	[212]
$HPW_4Mo_{10}O_x$	glucose	1,19	THF/eau/éthanol (6/2/2 vol.)	170	73,8	[212]
Zr-MCM-41	xylose	0,61	2-butanol	150	53	[213]

Les principaux co-produits et intermédiaires de l'utilisation de sucres à six atomes de carbone sont les 5-alkyloxymethylfuran, le groupement alkyl dépendant de l'alcool utilisé. Cela peut s'expliquer par la formation du 5-hydroxyméthylfurfural[208] par déshydratation.

Des études de l'effet de la température[207,208,210,211], montrent une augmentation de la vitesse de réaction avec la température. Par exemple, Liu et *al.*[207] ont montré que la réaction de formation de l'EL à partir de fructose est la plus rapide à 120 °C. Un rendement de 40 % en EL est obtenu après 1 h de réaction à 120 °C, 2,4 h à 100 °C et 8,3 h à 80 °C. Chen et *al.*[208] ont observé un effet similaire, un rendement de 20 % a été obtenu en EL après 0,8 h de réaction à 140 °C, 1,5 h à 120 °C, 3,8 h à 100 °C et 18 h à 80 °C.

Il a été relevé[210,211] que le rendement atteint un optimum après lequel il diminue quand la température est encore augmentée. Srinivasa et *al.*[209] ont déterminé pour leur catalyseur que la température optimale de réaction est de 120 °C. Zhao et *al.*[210] ont déterminé que le rendement maximal de 60 % était obtenu à une température de 150 °C dans leurs conditions réactionnels.

Le fructose semble être le sucre permettant d'obtenir les meilleurs rendements en AL. Des essais réalisés avec l'inuline, le sucrose ou le glucose par Liu et *al.*[207] ont montré des rendements moins importants en EL dans les mêmes conditions (89 % pour le fructose, jusqu'à 57 % pour le glucose). De même, Srinivasa et *al.*[209] ont obtenu un rendement en EL de 63 % avec le fructose et de 21 % avec le glucose. Zhao et *al.* ont également observé cette tendance, le fructose donnant le meilleur rendement en EL de 68,7 % contre 14,5 % pour le glucose par exemple.

L'utilisation de sucre à cinq atomes carbone comme le xylose[213], permet d'emprunter un chemin réactionnel totalement différent, les principaux intermédiaires réactionnels sont alors le furfural et l'AF.

Nous pouvons donc conclure qu'actuellement l'utilisation de sucres, en one-pot, pour produire industriellement les AL ne semble pas être une bonne alternative aux réactions multi-étapes classiques. La très forte dilution des sucres (entre 0,61 %mass. et 5,33 %mass. dans les exemples cités) nécessiterait un retraitement conséquent, il en résulterait un coût élevé au niveau industriel. Il est donc nécessaire d'optimiser cette technique.

7.2.4 Synthèse one-pot des alkyl lévulinates à partir du furfural

Le nombre conséquent de co-produits issus de l'utilisation de cellulose ou de sucres concentrés rend difficile l'exploitation directe de ces matières premières pour de la synthèse en one-pot d'AL. Traditionnellement, une grande quantité de solvant est utilisée pour éviter une trop grande dégradation des sucres.

Des essais ont donc été menés à partir d'un composé plus proche structurellement des AL pour réduire le nombre de réaction parasites, le furfural.

Transfert d'hydrogène

La majorité des études portant sur la synthèse one-pot des AL à partir du furfural se font à l'aide d'un mécanisme de transfert d'hydrogène pour la formation de l'AF intermédiaire, ce qui permet de s'affranchir de dihydrogène gazeux (Tableau 4).

Tableau 4 : Catalyseurs et conditions réactionnelles optimales pour la formation d'AL à partir du furfural par transfert d'hydrogène.

Catalyseur	Concentration (%mass.)	Solvant	Gaz	Pression (MPa)	Temps (h)	Temp. (°C)	Rendement AL (%)	Réf.
ZrAl-TUD-1 (0,7)	5,12	2-butanol	n/a	n/a	24	120	18	[214]
(Sn)SSIE-beta1	5,12	2-butanol	n/a	n/a	24	120	11	[215]
Au-HSiW/ZrO_2	0,6	2-propanol	N_2	0,1	24	120	80,2	[216]
ZSM-5/Zr-SBA-15 (0,074 ratio)	1	éthanol	N_2	2,75	18	180	55	[217]
Zr-SBA-15 (Si/Zr=10)	1,58	méthanol	n/a	n/a	10	270	36,3	[218]
Zr-MCM-41/Amberlyst-15	0,6	2-propanol	n/a	n/a	24	130	85,3	[219]

Antunes et *al.*[215] ont préparé un catalyseur à base d'étain sur zéolite acide, dénommé $(Sn)_{SSIE}$-beta1. Selon le type de produits de départ (furfural, AF, acide levulinique, BL, EL, *etc.*), l'utilisation de 2-butanol en tant que solvant et donneur d'hydrogène donne lieu à la formation de nombreux composés comme l'AF, le 2-butyl méthyl furane, le 2-butyl levulinate, l'acide lévulinique, l'angelica lactone et ses isomères et la GVL. En présence de furfural le rendement maximal des six produits valorisables principaux (AF, 2-butyl méthyl furane, 2-butyl levulinate, acide lévulinique, angelica lactone et ses isomères, GVL), en mélange, est de 80 %. Le rendement en 2-butyl levulinate est alors de 11 %, soit une sélectivité d'environ 13,8 %. Le produit majoritaire est le 2-butyl méthyl furane avec un rendement de 29 %.

Dans des conditions similaires, un catalyseur de type sol-gel, composé de site catalytiques de zirconium et d'aluminium[214] donne une sélectivité de 64,3 % envers le 2-butyl lévulinate. Cependant l'activité globale est nettement moins importante et le rendement en produits valorisables (AF, 2-butyl méthyl furane, 2-butyl lévulinate, acide lévulinique, angelica lactone et ses isomères, GVL) n'est que de 28 %.

Zhu et *al.*[216] ont utilisé de l'iso-propanol comme solvant, en présence d'un catalyseur Au-HSiW sur oxyde de zirconium. Le furfural est alors converti majoritairement en AL avec un rendement de 80,2 % après 24 h de réaction. La réaction se poursuit alors, l'AL formé est ensuite converti en GVL. Cela

signifie que plus la réaction est longue, plus le rendement en AL chute. Cet effet a été observé précédemment dans les travaux de Bui et *al.*[220] où l'AL n'est qu'un intermédiaire pour former de la GVL.

À plus haute température (270 °C) dans du méthanol, du zirconium déposé sur SBA-15 permet de produire le méthyl lévulinate à un rendement de 36,3 %[218]. Dans ce cas, le furfural est très rapidement converti, tout comme l'AF formé. La conversion du méthyl furfuryl éther intermédiaire semble être la réaction cinétiquement déterminante.

Pour obtenir des rendements plus importants, Tang et *al.*[217] ont utilisé en combinaison d'un catalyseur Zr/SBA-15 une zéolite de type ZSM-5. L'utilisation simultanée d'un acide de Lewis et de Bronsted permet d'obtenir, d'après l'auteur, une synergie catalytique. Un ratio molaire des acidités de 0,074 permet d'atteindre un rendement optimum de 55 % après 8 h de réaction à 180 °C dans de l'éthanol.

Récemment, Peng et *al.*[219] ont utilisé un catalyseur composé de zirconium supporté sur MCM-41 , un catalyseur solide de la famille des aluminosilicates. Contrairement à la plupart des zéolites, ce matériau ne contient pas de site acide de Bronsted[221]. L'utilisation simultanée de MCM-41 et d'amberlyst-15 dans l'iso-propanol permet d'atteindre un rendement de 85,3 % en AL, meilleur rendement de la littérature issu de la conversion one-pot du furfural. L'utilisation de différents alcools montre que, plus l'alcool est facilement réductible, plus la réaction globale est rapide.

L'utilisation du transfert d'hydrogène entre un alcool et le furfural est donc possible. Cependant, l'utilisation de catalyseurs complexes, la forte dilution du furfural (concentration entre 0,6 %mass. et 5,12 %mass.) et les faibles sélectivités (nombreux co-produits) et activités des catalyseurs, limitent grandement le transfert à l'échelle industriel de cette méthode pour la synthèse d'AL.

Hydrogénation en présence de dihydrogène

Tableau 5 : Catalyseur et conditions réactionnelles optimales pour la formation d'AL à partir du furfural par hydrogénation en présence de dihydrogène gaz.

Catalyseur	Concentration (%mass.)	Solvant	Gaz	Pression (MPa)	Temps (h)	Temp. (°C)	Rendement AL (%)	Réf.
Pt/ZrNb (1:1)	20,2	éthanol	H_2	5	6	140	69,83	[222]

L'utilisation d'une succession d'hydrogénation en phase liquide suivie d'alcoolisation peut être une alternative. Chen et *al.*[222] ont synthétisé et utilisé un catalyseur bifonctionnel où le platine catalyse l'hydrogénation du furfural et le support $ZrNbPO_4$ catalyse l'alcoolyse de l'AF ainsi formé. L'utilisation de ce catalyseur dans de l'éthanol, en présence de dihydrogène sous pression a permis la formation de plusieurs produits : l'AF, le THFA, l'EL mais aussi le 5,5-diethoxypentan-2-one, l'acétal issu du furfural et de l'éthanol et des oligomères du furfural. Après 6h de réaction, le rendement maximal en EL est de 69,83 %, en parallèle, des rendements de 8,13 % en THFA et 14,32 % de 5,5-diethoxypentan-2-one sont obtenus.

L'évolution de la température entre 100 °C et 160 °C a montré une augmentation de la conversion du furfural (58 % de conversion à 100 °C jusqu'à 96 % de conversion à 160 °C) et de la sélectivité en EL (16 % de sélectivité en EL à 100 °C, 75 % à 160 °C). La température optimale pour favoriser la sélectivité en EL et réduire la sélectivité en oligomère du furfural est de 140 °C, une sélectivité en EL de 75,67 % est alors obtenue alors qu'aucune trace d'oligomère n'est détectée. Une élévation au-delà de cette température augmente drastiquement la formation d'oligomères (sélectivité de 17 % à 160 °C). Cependant, en deçà, la sélectivité envers ces oligomères augmente également (sélectivité de 25 % à 100 °C).

Une pression de dihydrogène trop basse ne permet pas la formation suffisante d'AF, de ce fait, le furfural se dégrade plus rapidement qu'il n'est réduit. Une pression de dihydrogène de 50 bar permet alors de convertir le furfural en faveur de l'AF et d'obtenir une sélectivité optimum de 75,67 % en EL. Néanmoins, une pression plus forte de 80 bar converti une partie de l'AF formé en THFA et fait baisser la sélectivité en AL (63 %). La conversion étant identique dans les deux cas (environ 92 %), il est préférable d'utiliser une pression de dihydrogène de 50 bar pour éviter la formation de coproduits.

L'étude de l'utilisation de différents alcools (éthanol, 1-propanol et *n*-butanol) en tant que solvant/réactif montre, d'après l'auteur, que plus la température d'ébullition de l'alcool est élevée, plus l'activité catalytique est élevée, sans changement significatif de la sélectivité en AL. En effet, nous pouvons constater une augmentation de la conversion avec l'allongement de la chaine aliphatique de l'alcool (93 % de conversion avec l'éthanol, 95 % avec le *n*-propanol et 98 % avec le *n*-butanol). Cependant, l'utilisation de tert-butanol mène à une chute de sélectivité envers l'AL (environ 76 % avec les autres alcools et 33 % avec le tert-butanol), au profit du THFA (43 % de sélectivité) de l'acétal et des oligomères (23 % de sélectivité). Cet effet est probablement dû à l'encombrement stérique de la molécule.

8 Objectifs de la thèse

Nous avons vu que la biomasse semble être une ressource prometteuse et renouvelable qu'il faut apprendre à apprivoiser pour pouvoir entrer en compétition avec les produits pétrosourcés et ainsi compléter la transition écologique de la chimie.

C'est dans ce contexte de valorisation et d'optimisation que s'inscrit cette thèse.

Les AL sont des composés aux multiples applications, principalement comme additifs pour carburant et molécule plateforme. Il est donc intéressant de chercher à les synthétiser à partir de biomasse.

Bien que la synthèse d'AL à partir d'AF ou d'acide lévulinique soit connue, la synthèse one-pot à partir d'autres molécules (directement à partir de la biomasse ou à partir de sucres par exemple) pourrait réduire les coûts globaux de productions.

Des voix de productions d'AL en réaction one-pot ont été étudiées, mais souffrent de contraintes empêchant leur industrialisation. L'utilisation de biomasse n'est que peu sélective, ce qui implique de nombreuses étapes de purification. L'utilisation de cellulose ou de sucres nécessite des catalyseurs souvent complexes et une forte dilution.

Le furfural est un produit chimique actuellement intégralement biosourcé, son coût est relativement peu élevé et des méthodes robustes de productions sont déjà mises en œuvre. Il semble donc être un bon candidat dans la production d'AL. Cependant, le peu d'études reportant la conversion en one-pot du furfural en AL semblent être sous le joug des mêmes contraintes classiques de l'utilisation des sucres.

L'objectif principal de cette thèse est donc de trouver une méthode active et sélective de conversion du furfural en AL, dans un milieu le plus concentré possible en utilisant le moins de ressources nécessaire. Pour ce faire, une réaction dite en one-pot d'hydrogénation du furfural suivi de l'alcoolyse de l'AF a été étudiée. Au préalable, ces deux réactions ont été étudiées et optimisées afin d'être combinées.

Dans le chapitre I nous détaillerons l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol et le *n*-butanol en présence de dihydrogène et de Ru/C ou de Ru/Al_2O_3. Le chapitre II nous permettra de nous intéresser à l'alcoolyse de l'AF, en étudiant différents catalyseurs et en modélisant la cinétique de cette réaction. Enfin, le chapitre III nous permettra de combiner ces deux réactions en one-pot afin de réaliser la conversion du furfural en AL.

Matériels et Méthodes

« La seule certitude que j'ai, c'est d'être dans le doute. »

Pierre Desproges

1 Description de l'appareillage

1.1 Réacteur d'hydrogénation

1.1.1 Réacteur Parr

Les réactions d'hydrogénation et one-pot du furfural ont été réalisées dans un réacteur Parr inox (Schéma 30). Ce réacteur est composé d'un corps cylindrique en inox d'un volume de 0,075 L. Un récipient cylindrique en verre de diamètre interne de 3,3 cm et de hauteur 6,5 cm est utilisé afin d'isoler le milieu réactionnel des parois du réacteur. Il contient un barreau aimanté et le milieu réactionnel. Le couvercle du réacteur est maintenu plaqué contre celui-ci grâce à l'écrou principal vissé sur le corps du réacteur. Des vis poussent la bague de serrage contre le couvercle. L'étanchéité du système est assurée par l'écrasement d'un joint en PTFE placé dans un rail entre le corps du réacteur et le couvercle.

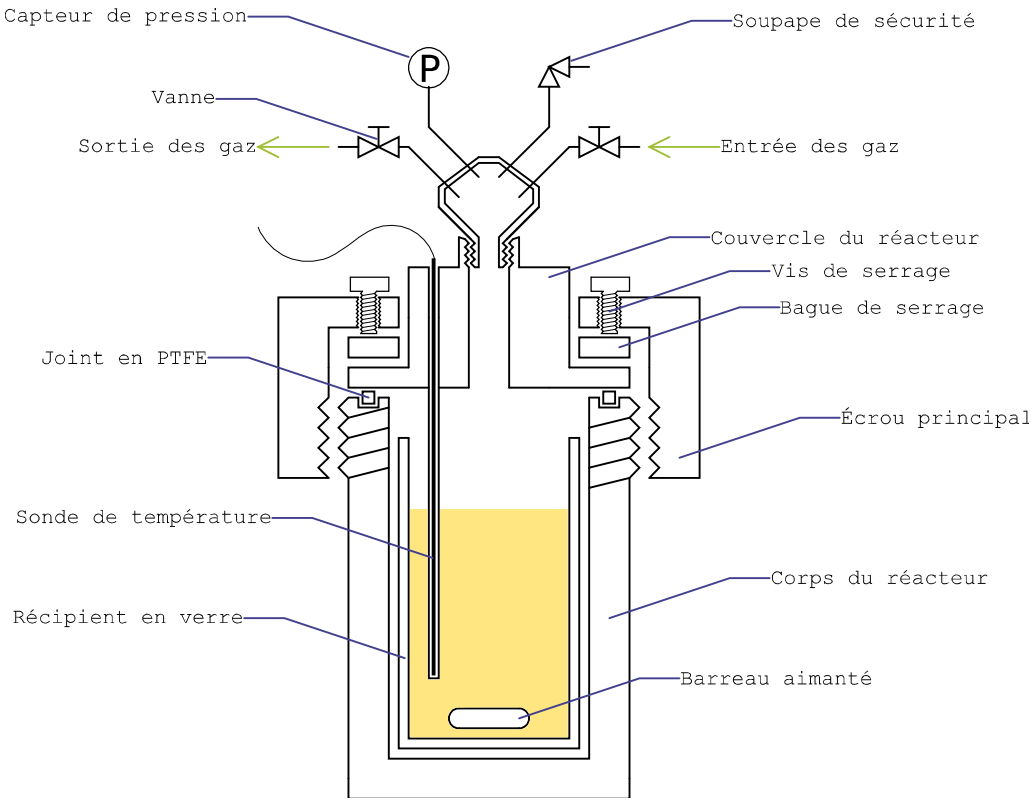


Schéma 30 : Schéma du réacteur haute pression Parr.

La mesure de température est effectuée grâce à une sonde plongeant dans le milieu réactionnel. La pression est mesurée grâce à un capteur placé sur un adaptateur vissé sur le dessus du couvercle. Sur cet adaptateur, nous retrouvons également deux circuits munis de vanne nous permettant d'introduire et d'évacuer les gaz sous pression. Enfin, une soupape de sécurité à usage unique, dont la pression de rupture est de 200 bar, permet l'évacuation des gaz en cas de surpression.

Photographie 1 : Système d'agitation, système chauffant et 6 réacteurs Parr en parallèle.

Les réacteurs peuvent être utilisés en parallèle, ils sont alors maintenus en position verticale dans un système chauffant le « 5000 multi reactor heater system » (Photographie 1). L'agitation magnétique est assurée par le « 5000 multi reactor stirrer system ». La température est régulée par un système externe contrôlé par ordinateur. Avant la mise en chauffe, le volume libre du réacteur est placé sous azote à pression atmosphérique. La pression de dihydrogène est fixée, à la température de travail, grâce à un manomètre. La pression pouvant diminuer lors de la réaction, le dihydrogène étant consommé, du gaz est réintroduit régulièrement pour maintenir une pression constante.

1.1.2 Réacteur Ace

Les réactions d'hydrogénation des AL à basse pression ont été réalisées dans un réacteur en verre de 15 mL de marque Ace, supportant au maximum 10 bar à 120 °C. Ce réacteur, équipé d'un barreau aimanté, baigne dans de l'huile de silicone, thermo-régulé à la température de consigne par un agitateur magnétique chauffant. Le bouchon à vis PTFE utilisé pour sceller le réacteur est surmonté d'une ligne d'arrivée de gaz équipé d'un manomètre et d'une vanne. Le gaz est introduit quand la température de travail est atteinte. Après réaction, le réacteur est refroidi dans un bain d'eau froide et les gaz sont libérés afin de récupérer le milieu réactionnel.

1.2 Montage d'alcoolyse

L'alcoolyse de l'AF est réalisé dans un montage type reflux. Ce montage est constitué d'un ballon bicol rodé avec un barreau aimanté en PTFE. Ce ballon est placé dans un bain d'huile de silicone, chauffé par un agitateur magnétique à plaque chauffante jusqu'à une température permettant l'obtention d'un reflux dans le ballon. Le col vertical du ballon est surmonté d'un réfrigérant à boules vertical, alimenté en eau. Le deuxième col du ballon est bouché par un septum en PTFE, inerte vis-à-vis des solvants et des produits utilisés. Le volume du ballon est adapté de sorte que le volume libre disponible est minimisé, de ce fait, peu de solvant se retrouve en phase vapeur et la concentration des composés dans le milieu est peu impactée.

Afin de rendre le montage étanche, le réfrigérant vertical est surmonté d'un septum en PTFE et les rodages sont entourés d'une bande fine (12 mm x 0,10 mm) de PTFE. Un ballon de baudruche monté sur une aiguille et rempli d'azote, placé en haut du réfrigérant, permet de mettre sous atmosphère

d'azote le milieu réactionnel. Pour prélever le liquide du milieu réactionnel, une seringue de 1 mL avec une aiguille de longueur adaptée traverse le septum placé sur le ballon.

2 Description analyse chromatographie en phase gaz

2.1 Description de l'appareil

Les analyses de chromatographie en phase gaz ont été réalisées grâce à un appareil SCION 436-GC équipé d'un passeur automatique d'échantillons. L'injecteur utilisé est de type split/splitless. La colonne capillaire utilisée est une colonne HP-5MS UI de marque Agilent d'une longueur de 30 m, d'un diamètre de 0,25 mm et d'un film de 0,25 um d'épaisseur. Le détecteur utilisé est de type FID.

2.2 Préparation des échantillons

Pour préparer les échantillons injectés en chromatographie en phase gaz, nous avons utilisé une fiole jaugée de 1 mL.

- Le milieu réactionnel à analyser est prélevé à l'aide d'une seringue et d'une aiguille,
- le milieu est ensuite filtré grâce à un filtre seringue PTFE si nécessaire afin d'éviter d'injecter une phase solide,
- une masse comprise entre 0,1 g et 0,4 g du milieu réactionnel est placée dans la fiole et pesée,
- le solvant utilisé pour la réaction est introduit dans la fiole jaugé jusqu'au trait de jauge,
- un volume de 30 µL d'un mélange 50 %mass. de dodécane et 50 %mass. d'hexadécane est ajouté au mélange précédent comme étalon interne, la masse introduite est pesée,
- la fiole est ensuite bouchée, agitée et le mélange est introduit dans le vial d'analyse grâce à une pipette pasteur en verre à usage unique.

Les volumes utilisés d'étalons hexadécane et dodécane sont totalement solubles dans les échantillons analysés.

2.3 Gamme d'étalonnage

Les échantillons de la gamme d'étalonnage sont réalisés de la même façon qu'un échantillon classique. Chaque composé est alors dilué dans une gamme de 5 étalons, dont la concentration varie entre 50 $g.L^{-1}$ et 0,5 $g.L^{-1}$. Les composés sont alors uniquement en présence du solvant utilisé pour l'analyse et de l'étalon interne, afin d'éviter toute interaction lors de l'étalonnage.

Après injection de tous les étalons d'un même composé, les surfaces obtenues par l'analyse, du composé et des étalons internes, sont relevés. Nous pouvons alors tracer le rapport des masses du composé en fonction du rapport des surfaces. Voici un exemple de courbes d'étalonnages obtenues pour le BL :

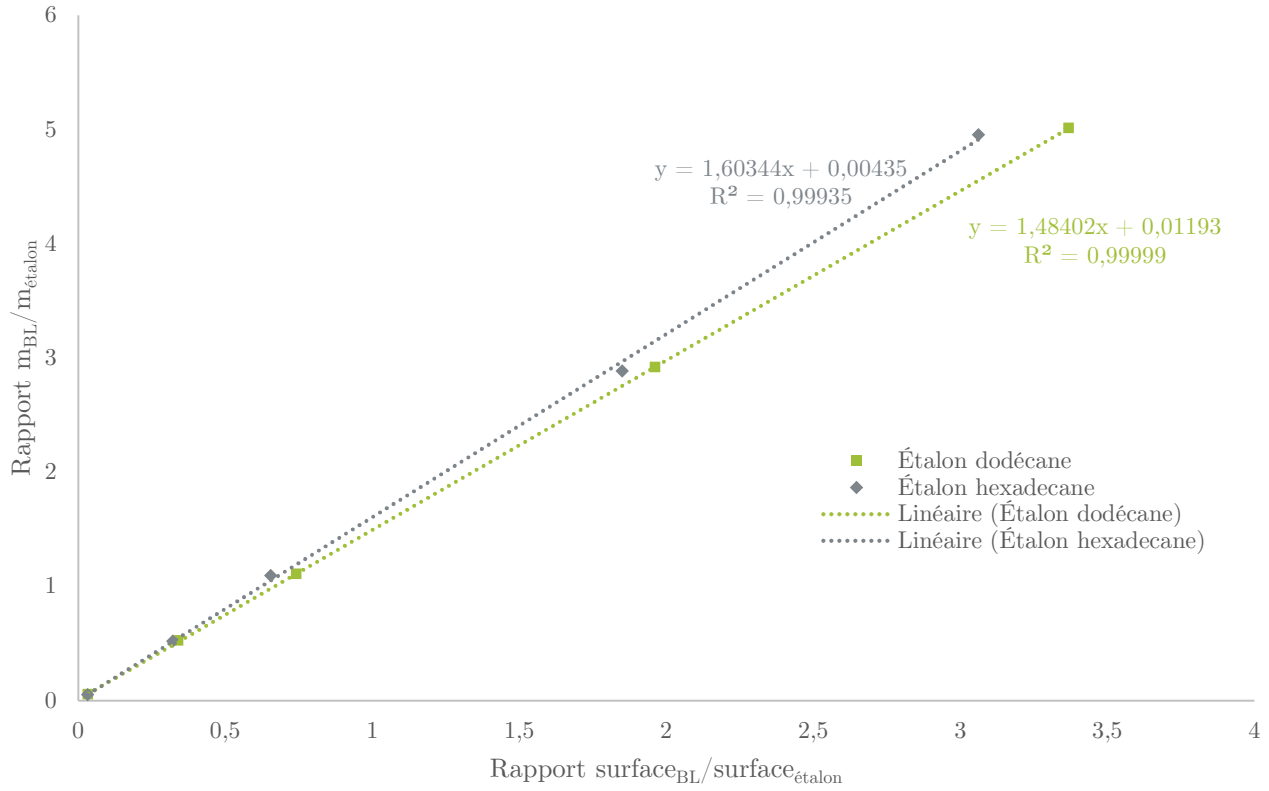


Figure 7 : Exemple de courbe d'étalonnage par étalonnage interne du butyl lévulinate.

Nous obtenons des droites d'étalonnage dont la régression linéaire nous permet de déterminer la relation entre rapport des masses et rapport des surfaces.

$$\frac{m_{composé}}{m_{étalon}} = a.\frac{S_{composé}}{S_{étalon}} + b$$

Où les valeurs de a et b sont déterminées à partir de la droite d'étalonnage. Notre droite d'étalonnage est considérée acceptable si le coefficient de détermination linéaire de la droite (noté R^2) est supérieur ou égal à 0,999.

Connaissant la masse d'étalon introduite pour la préparation de l'échantillon et les surfaces du composé et de l'étalon après analyse, nous pouvons déterminer la masse du composé dans l'échantillon de départ, puis, la masse du composé dans notre milieu réactionnel.

$$m_{composé} = m_{étalon}(a.\frac{S_{composé}}{S_{étalon}} + b)$$

$$m_{composé\ dans\ le\ milieu} = m_{milieu}\frac{m_{composé}}{m_{prélèvement}}$$

2.4 Description méthode A

Cette méthode d'analyse a été développée au début de nos travaux et a été améliorée par la suite (Méthode B) afin de discriminer plus nettement les composés présents dans les échantillons.

Le temps de stabilisation de l'analyse est de 0,5 min.

2.4.1 Injection

Un volume de 1 µL est injecté automatiquement grâce à un passeur. L'injecteur est chauffé à une température constante de 275 °C. Le split de l'injecteur est constant et fixé à 60, le débit de gaz injecté dans la colonne est constant et fixé à 1,00 mL.min^{-1}. Le gaz vecteur utilisé est l'azote.

2.4.2 Four

La température de la colonne est contrôlée grâce à un four, dont la consigne varie comme suit :

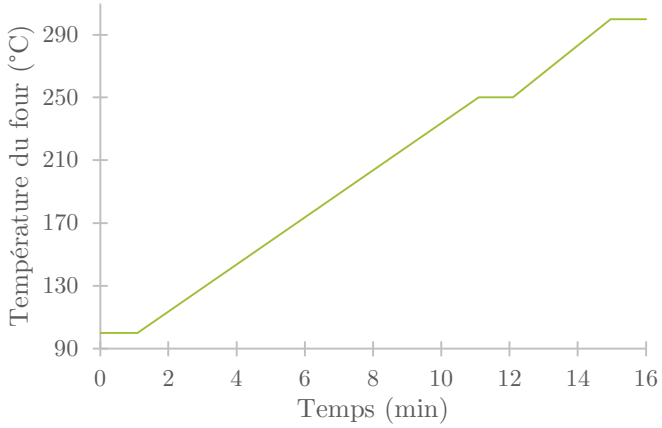


Figure 8 : Variation de la température du four au cours du temps. Méthode A.

Tableau 6 : Paramètres de chauffe du four au cours du temps. Méthode A.

Vitesse de chauffe (°C.min^{-1})	**Temp. (°C)**	**Temps de palier (min)**	**Temps cumulé (min)**
Initial	100	1,1	1,1
15	250	1	12,1
17,5	300	1,04	16

2.4.3 Détecteur

La température du détecteur est fixée à 300 °C. Les débits de gaz de combustion sont de : 25 mL.min^{-1} pour l'azote, 30,0 mL.min^{-1} pour le dihydrogène et 300,0 mL.min^{-1} pour l'air. La fréquence d'acquisition des données a été fixée à 100 Hz.

2.5 Description méthode B

Le temps de stabilisation de l'analyse est de 0,5 min.

2.5.1 Injection

Un volume de 1 µL est injecté automatiquement grâce à un passeur. L'injecteur est chauffé à une température constante de 275 °C. Le split de l'injecteur est constant et fixé à 60, le débit de gaz injecté dans la colonne est constant et fixé à 1,20 mL.min^{-1}. Le gaz vecteur utilisé est l'azote.

2.5.2 Four

La température de la colonne est contrôlée grâce à un four, dont la consigne varie comme suit :

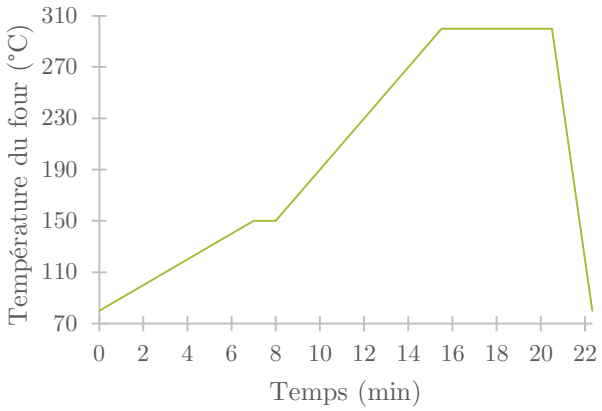


Figure 9 : Variation de la température du four au cours du temps. Méthode B.

Tableau 7 : Paramètres de chauffe du four au cours du temps. Méthode B.

Vitesse de chauffe (°C.min^{-1})	**Temp. (°C)**	**Temps de palier (min)**	**Temps cumulé (min)**
Initial	80	0	0
10	150	1	8
20	300	5	20,5
120	80	0	22,33

2.5.3 Détecteur

La température du détecteur est fixée à 300 °C. Les débits de gaz de combustion sont de : 25 mL.min^{-1} pour l'azote, 30,0 mL.min^{-1} pour le dihydrogène et 300,0 mL.min^{-1} pour l'air. La fréquence d'acquisition des données a été fixée à 100 Hz.

2.6 Analyse de chromatogramme et pics des produits principaux

Afin de pouvoir identifier les différents produits analysés par chromatographie en phase gaz, des standards commerciaux ou des composés synthétisés, purifiés et identifiés par d'autres analyses ont été injectés. Nous avons reporté dans le tableau suivant les temps de rétentions des composés les plus courants :

Tableau 8 : Temps de rétention des différents composés rencontrés lors des différentes réactions (Méthode B) (: composé synthétisé non-commercial).*

Composé	Temps de rétention (min)
Éthanol	2,74
Furane	2,75
Butanal	2,88
2-méthylfurane	2,92
Tétrahydrofurane	2,98
n-butanol	3,07
2-méthyltétrahydrofurane	3,19
Furfural	3,97
Tétrahydro-furfural	4,00
Alcool furfurylique	4,05
Dibutyléther	4,25
Alcool tétrahydrofurfurylique	4,36
Éthyl furfuryl éther	4,44
γ-valérolactone	4,98
Éthyl lévulinate	6,11
n-octanol	6,21
Butyl furfuryl éther	6,46
Dodécane	7,96
Butyl levulinate	8,73
Difurfuryl éther *	9,33
2-(dibutoxyméthyl)furane *	10,74
2-(dibutoxyméthyl)tétrahydrofurane *	11,23
Héxadécane	12,16
Intermédiaire X *	13,27
2-[bis(octyloxy)méthyl]furane *	15,44
2-[bis(octyloxy)méthyl]tétrahydrofurane *	15,79

Grâce à ce tableau, nous pouvons constater que tous les composés sont séparés. Nous pouvons également justifier le choix des étalons internes, le dodécane et l'héxadécane, car ils sont séparés des composés les plus proches par un temps minimum de 0,77 min, ce qui nous assure une bonne discrimination des aires des pics correspondant pour l'analyse.

Les composés furaniques et les sous-produits de l'hydrogénation du furfural sont compris dans l'intervalle [2,75 ; 4,36] min, le dibutyléther se trouve également dans cet intervalle avec un temps de rétention de 4,25 min. Les composés mis en jeu dans l'alcoolyse de l'AF sont compris dans l'intervalle [4,44 ; 8,73] min, nous y retrouvons également la GVL et le dodécane avec des temps de rétention de

4,98 min et 7,96 min. Enfin, les acétals et les tétrahydroacétals sont compris dans l'intervalle [10,74 ; 15,79] min, où nous trouvons également l'hexadécane avec un temps de rétention de 12,16 min.

2.7 Formation d'oligomères d'alcool furfurylique

Afin de déterminer la présence éventuelle de polymères d'AF dans nos milieux réactionnels, nous avons répliqué l'expérience de Kim *et al.*[223] avec de l'oxyde de tungstène (WO_3) en tant que catalyseur. Pour se faire, nous avons placé dans un vial, 3,2 g d'AF et 0,3 g de WO_3. Ce mélange est placé sous agitation magnétique constante, 3 h à température ambiante et 1,5 h à 100 °C. Après centrifugation et filtration, le mélange liquide obtenu est alors rouge ocre et translucide.

Le liquide a ensuite été analysé par chromatographie en phase gaz :

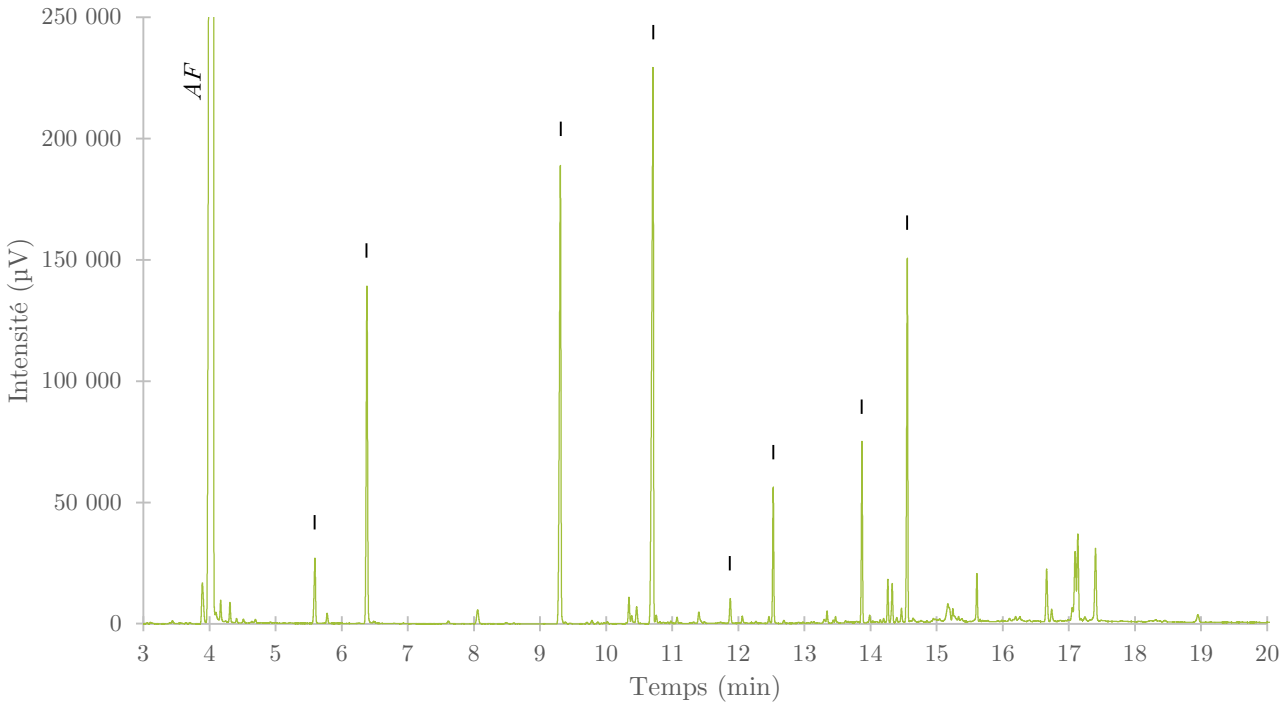


Figure 10 : Chromatogramme issu de l'analyse du mélange obtenu après mise en contact d'alcool furfurylique avec du WO_3. Méthode B.

Nous pouvons constater l'apparition sur ce chromatogramme (Figure 8) d'une série de pics (Temps de rétention de ; 5,59 min, 6,38 min, 9,3 min, 10,71 min, 11,87 min, 12,53 min, 13,87 min, 14,55 min) correspondants aux différents oligomères de l'AF. Si ces pics sont observés lors d'une réaction one-pot de conversion du furfural en AL ou d'une réaction d'alcoolyse de l'AF, cela signifie qu'une partie de l'AF a probablement polymérisé sous forme d'humines.

3 Description d'autres analyses

3.1 Résonnance magnétique nucléaire : RMN

Afin d'identifier la structure de composés synthétisés et isolés, comme le 2-DBMF par exemple, ou les composés formés lors de nos réactions, il a été nécessaire d'avoir recours à l'analyse type RMN.

Les analyses RMN ont été effectuées avec un aimant Ultrashield Plus 400MHz de la socité Bruker équipé d'une Console Avance III de type One bay, d'une sonde BBFO 5 mm et d'un passeur SampleXPress de 24 échantillons. Le pilotage et le retraitement des données ont été réalisés grâce à Topspin 4 et IconNMR.

3.2 Chromatographie en phase gaz couplé spectrométrie de masse : GC-MS

Les analyses GC-MS nous ont permis de compléter les analyses de structure des composés synthétisés ou formés lors de nos réactions.

Les analyses de GC-QTOF ont été réalisées avec une GC-7890A et une MS-Accurate-mass QTOF 7200 de la société Agilent®. La séparation GC a été réalisée avec la méthode B développée précédemment, grâce à une colonne HP-5MS Agilent d'une longueur de 30 m, de diamètre 0,250 mm et d'un film de 0,25 µm.

3.3 Microscopie électronique en transmission : MET

Nous avons utilisé un microscope JEM 2100 UHR de la société Jeol, équipé d'un filament LaB_6, sa résolution ponctuelle est de 0,19 nm. Ce microscope est équipé d'un analyseur EDS avec diode Si(Li) et d'une caméra CCD UltraScan 1000XP de marque Gatan de résolution 2000 x 2000. Les échantillons sont préparés dans de l'éthanol et passés dans un bain à ultrasons. Une goutte est alors déposée sur des grilles carbonées à trous (Holey Carbon grids) pour l'observation.

3.4 Méthode Brunauer, Emmett et Teller : BET

La méthode BET a été réalisée en deux parties :

3.4.1 Dégazage

Le dégazage des échantillons est réalisé avec un Smart VacPrep de Micromeritics®. Cet appareil nous permet de placer sous un vide de 10^{-3} mmHg notre échantillon à une vitesse de 1 $mmHg.s^{-1}$. L'échantillon est ensuite porté à une température de 90 °C à une vitesse de 10 $°C.min^{-1}$, pendant 30 min. Puis porté à 250 °C pendant 520 min.

3.4.2 Analyse

Les analyses BET ont été réalisées grâce au Tristar 2 Plus de Micromeritics®. Le gaz adsorbé utilisé est l'azote, le bain d'analyse est constitué d'azote liquide, stabilisant l'échantillon à une température d'environ 77,3 K. L'intervalle d'équilibre est fixé à 5 s. Les mesures sont réalisées grâce à un cycle d'adsorption désorption de l'azote.

3.5 Analyse thermique différentielle/Analyse thermogravimétrique : ATD/ATG

Les analyses ATD/ATG ont été réalisées grâce à un Q600 SDT de l'entreprise TA instruments®. Un débit constant d'air de 100 mL balaye l'échantillon placé dans un creuset platine adapté. La température est augmentée de 2,5 $°C.min^{-1}$ jusqu'à 800 °C où un palier isotherme de 10 min est appliqué.

3.6 Spécrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif : ICP-OES

Les analyses ICP-OES ont été effectuées avec un 5110 VDV ICP-OES de la société Agilent®, équipé d'un nébuliseur seaspray/cyclonic à double passe.

Les échantillons ont été minéralisés par micro-onde Multiwave Pro de l'entreprise Anton-Paar®. Une masse d'environ 0,04 g d'échantillon est alors dissoute dans un mélange de 6 mL d'acide nitrique à 68 %mass. et de 2 mL d'acide chlorhydrique à 37 %mass. La solution est ensuite complétée à 50 mL avec de l'eau ultra-pure.

3.7 Analyse par détecteur de conductivité thermique d'absorption d'ammoniac : TCD-NH_3

L'analyse TCD-NH_3 a été réalisée grâce à un montage constitué d'un tube de quartz en U, contenant l'échantillon à analyser. Cet échantillon est placé dans un four thermo-régulé et est traversé par différents gaz tout au long de l'analyse. La désorption chimique de l'ammoniac est détectée grâce à un détecteur type TCD (Thermal Conductivity Detector).

Tableau 9 : Méthode utilisée pour l'analyse TCD-NH_3, débit de gaz fixé à 30 mL.min^{-1}.

Étape	Gaz	Temp. (°C)	Rampe (°C.min^{-1})	Durée du palier (min)
Prétraitement	He	250	5	30
Saturation en NH_3	NH_3	30	10	45
Désorption NH_3 physisorbé	He	50	5	60
Stabilisation du TCD	He	50	5	30
Zone de thermo-physidésorption (TPD)	He	300	5	30
Refroidissement	He	50	10	10

Le détecteur TCD utilisé est un modèle de l'entreprise Valco Instrument Co. Inc.. Ce détecteur est placé à une température constante de 100 °C tout au long de l'analyse.

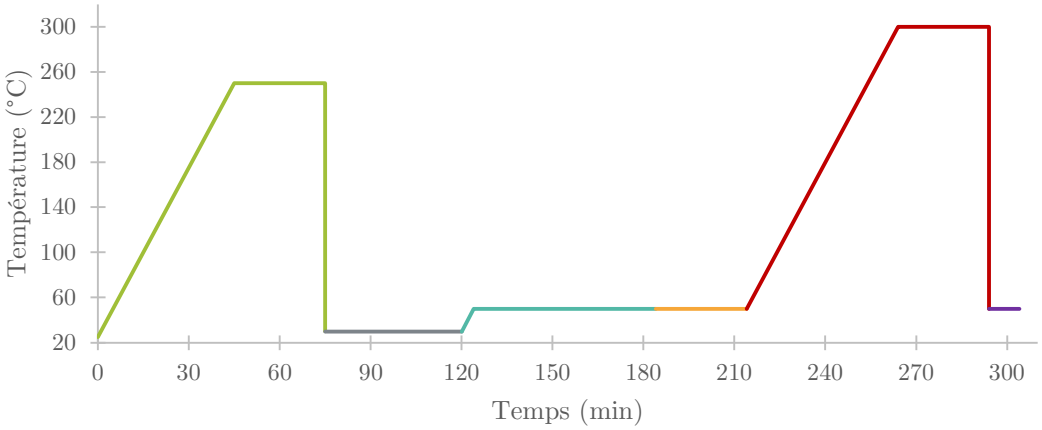


Figure 11 : Représentation de l'évolution de la température au cours du temps de l'analyse TCD-NH_3.

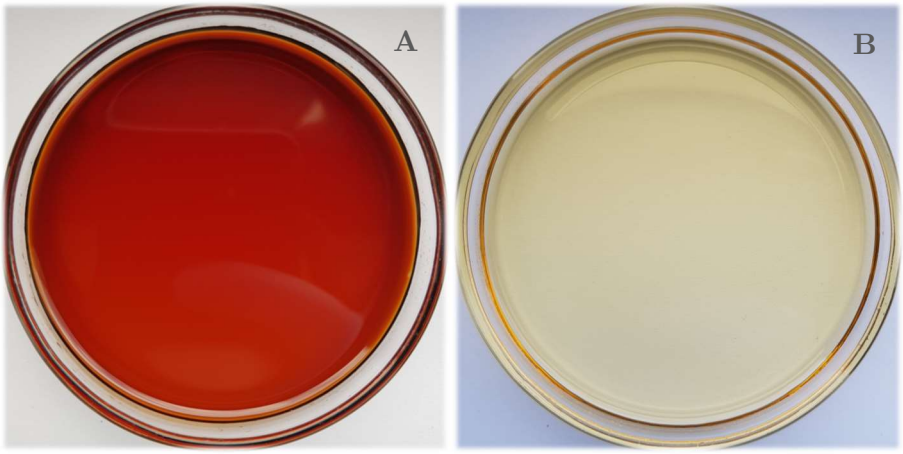
4 Liste des produits utilisés

Outre le furfural et l'AF, qui ont été purifié par distillation sous vide, tous les catalyseurs, solvants et réactifs utilisés n'ont pas subis de traitement avant usage. Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les principaux composés utilisés au cours de nos travaux :

Tableau 10 : Liste des principaux produits utilisés tout au long de cette thèse (: mol.L^{-1} de solution).*

Nom	n°CAS	Pureté (%mass.)	Fournisseur
Ru/C	/	5	Sigma Aldrich
Hydrochlorure de bétaïne	590-46-5	≥99	Sigma
n-butanol anhydre	76-36-3	99,8	Sigma Aldrich
Triflate de bismuth (III)	88189-03-1	98,3	Aldrich
Ru/Al_2O_3	7440-18-8	5	Alfa Aesar
2-(butoxymethyl)furan	56920-82-2	95	Manchester Organics
Chlorure d'aluminium	7446-70-0	99	Fluka Analytical
Amberlyst 15	9037-24-5	/	Acros organics
Dodécane anhydre	112-40-3	≥99	Sigma Aldrich
Hexadecane	544-76-3	99	Sigma Aldrich
Dibutyléther anhydre	142-96-1	99,3	Sigma Aldrich
Éthyl lévulinate	539-88-8	99	Aldrich
Butyl lévulinate	2052-15-5	98	Aldrich
2-(éthoxyméthyl)furan	6270-56-0	95	Fluorochem
Acide chlorydrique dans n-butanol	7647-01-0	3M*	Sigma Aldrich
Alcool furfurylique	98-00-0	98	Aldrich
Furfural	98-01-1	99	Sigma Aldrich
Gel de silice 40-63 µm	7631-86-9	/	Carlo Erba

Comme nous pouvons le constater sur les photographies ci-dessous, même à une pureté de 99 %mass. pour le furfural et 98 %mass. pour l'AF, ces composés commerciaux sont colorés par la présence d'humines issues de leur résinification. Pour pouvoir contrôler la formation de polymères dans nos expériences, nous avons distillé et stocké sous atmosphère inerte ces produits pour obtenir des solutions incolores avant toute réaction.



Photographie 2 : Échantillons de furfural (A) et d'alcool furfurylique (B) commerciaux placés dans une coupelle en verre.

5 Synthèses de produits

5.1 Synthèse et purification des acétals

Les 2-(dibutoxyméthyl)furane (2-DBMF) et 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane (2-BOMF) utilisés dans nos travaux ont été synthétisés et purifié avec un protocole similaire.

5.1.1 Formation de l'acétal

Dans un montage type Dean-Stark (Schéma 31), 0,05 mol de furfural sont mélangés à 60 mL de toluène en présence de 0,5 g d'Amberlyst 15 (soit 1 %mol. de site acide relatif au furfural). Une quantité de 0,25 mol d'alcool est introduite grâce à une seringue en goutte à goutte. L'alcool est ajouté progressivement car un ajout total de l'alcool augmente la température d'ébullition du mélange et dégrade le furfural et le catalyseur.

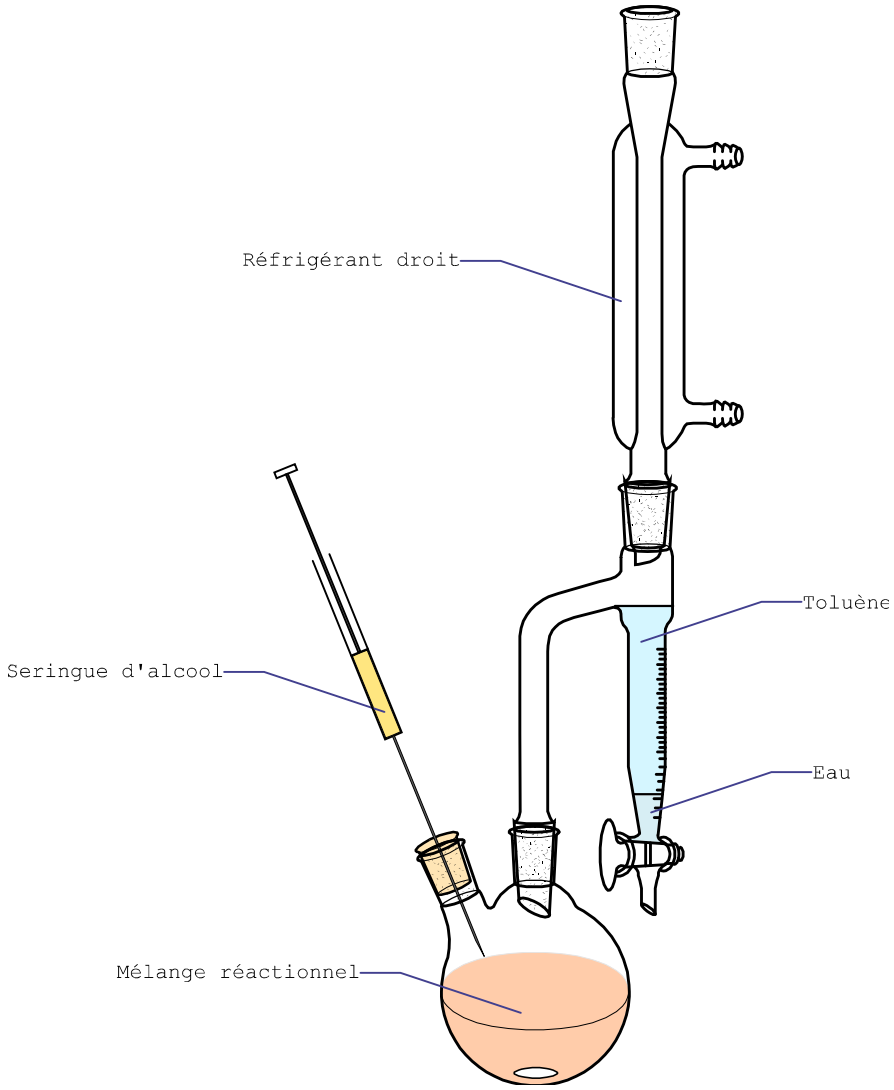


Schéma 31 : Montage Dean-Stark utilisé pour la synthèse d'acétal.

Le ballon bicol est chauffé jusqu'à ébullition du mélange, le montage Dean-Stark permet alors, grâce à l'azéotrope eau/toluène de soustraire l'eau du mélange réactionnel. L'extraction de l'eau au fur et à mesure de sa formation permet de déplacer l'équilibre en faveur de l'acétal. Après ajout total de l'alcool et quand il n'y a plus d'eau récupéré dans le Dean-Stark, le mélange est refroidi. Un volume de 60 mL d'acétate d'éthyle est ajouté au mélange puis le catalyseur est filtré. Le mélange est ensuite

lavé 3 fois avec 60 mL d'eau. Après décantation et séparation, la phase organique est séchée avec du sulfate de magnésium anhydre. La concentration du milieu, grâce à un évaporateur rotatif, permet de séparer le toluène et l'acétate d'éthyle du mélange, qui doit être purifié.

5.1.2 Purification

Le mélange récupéré lors la synthèse précédente est ensuite traité grâce à une colonne de silice. Nous avons utilisé 50 g de silice pour 1 g de mélange. L'éluant utilisé est un mélange 90 %vol. heptane/10 %vol. acétate d'éthyle. L'utilisation de plaque CCM nous permet de déterminer et d'isoler la fraction contenant l'acétal. Cette fraction est ensuite passée à l'évaporateur rotatif pour séparer l'heptane et l'acétate d'éthyle de notre produit pur. Le produit récupéré est ensuite laissé sous vide, à température ambiante, jusqu'à évaporation des dernières traces d'éluant.

Les composés synthétisés et purifiés ont été analysés par RMN proton pour être identifiés :

<u>2-(dibutoxyméthyl)furane :</u>
Liquide légèrement jaune : ^{1}H RMN (Acétone-d6 ; 400MHz). δ(ppm) = 7,52 (t, 1H) ; 6,40 (m, 2H) ; 5,51 (s, 1H) ; 3,52 (m, 4H) ; 1,55 (m, 4H) ; 1,40 (m, 4H) ; 0,90 (t, 6H).

<u>2-[bis(octyloxy)méthyl]furane :</u>
Liquide incolore : ^{1}H RMN (Acétone-d6 ; 400MHz). δ(ppm) = 7,51 (t, 1H) ; 6,40 (m, 2H) ; 5,51 (s, 1H) ; 3,52 (m, 4H) ; 1,57 (m, 4H) ; 1,29 (m, 20H) ; 0,88 (m, 6H).

5.2 Synthèse et purification d'autres produits

5.2.1 2-(dibutoxyméthyl)tétrahydrofurane

Après hydrogénation du 2-DBMF dans le *n*-butanol en présence de Ru/C (cf. : Chapitre I : Hydrogénation du furfural, 1.2.1, p82), le milieu réactionnel a été filtré puis concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. Les résidus de distillation ont ensuite été purifiés sur colonne de silice, grâce à un mélange éluant composé de 90 %vol. hexane/10 %vol. acétate d'éthyle. Le produit purifié a été analysé par GC-MS, RMN proton, RMN carbone.

<u>2-(dibutoxyméthyl)tétrahydrofurane :</u>
Liquide incolore : ^{1}H RMN (CDCl3 ; 400MHz). δ(ppm) = 4,32 (d, 1H) ; 3,96 (m, 1H) ; 3,84 (m, 1H) ; 3,77 (m, 1H) ; 3,64 (m, 2H) ; 3,50 (m, 2H) ; 1,84 (m, 4H) ; 1,57 (m, 4H) ; 1,37 (m, 4H) ; 0,91 (m, 6H).

5.2.2 2-[bis(octyloxy)methyl]tétrahydrofurane

Après hydrogénation du 2-BOMF dans le *n*-octanol en présence de Ru/C, le milieu réactionnel a été filtré et placé dans un montage de distillation sous vide, sans colonne de vigreux, afin d'en séparer la majorité du *n*-octanol. Les résidus de distillation ont ensuite été purifiés sur colonne de silice, grâce à un mélange éluant composé de 4 %vol. triéthylamine/10 %vol. acétate d'éthyle/86 %vol. heptane. Le produit purifié a été analysé par GC-MS, RMN proton, RMN carbone.

<u>2-[bis(octyloxy)méthyl]tétrahydrofurane :</u>
Liquide incolore : ^{1}H RMN (Acétone-d6 ; 400MHz). δ(ppm) = 4,32 (d, 1H) ; 3,87 (m, 1H) ; 3,66 (m, 3H) ; 3,50 (m, 2H) ; 1,83 (m, 4H) ; 1,56 (m, 4H) ; 1,31 (m, 20H) ; 0,90 (m, 6H).

5.2.3 Difurfuryléther

Le difurfuryléther a été synthétisé selon la méthode employée par Zanetti[224]. L'AF est tout d'abord bromé grâce à du tribromure de phosphore. Puis, après concentration et neutralisation du milieu, de

l'AF est de nouveau ajouté au mélange afin d'obtenir le difurfuryléther. Après concentration à l'évaporateur rotatif et séchage sur sulfate de magnésium anhydre, le mélange est purifié sur colonne de silice avec un mélange 90 %vol. hexane / 10 %vol. acétate d'éthyle (Rf = 0,5).

Difurfuryléther :
Liquide légèrement jaune : ^{1}H RMN (Acétone-d6 ; 400MHz). δ(ppm) = 7,53 (t, 2H) ; 6,40 (d, 4H) ; 4,45 (s, 4H).

5.2.4 Composé inconnu X

La purification de notre composé inconnu X (cf. : Chapitre II : Alcoolyse de l'alcool furfurylique) a été réalisée en deux étapes :

La synthèse de ce composé est effectuée en utilisant une solution à 10 %mass. d'AF dans du *n*-butanol (6,7 g). Une quantité de 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif à l'AF est ajouté au mélange et placé à reflux pendant 1 h. Le tout est ensuite refroidi et la majorité du *n*-butanol est évaporé grâce à un évaporateur rotatif.

Pour isoler au maximum ce composé, une succession de trois purifications sur colonne de silice, en présence de silice 63 µm est effectué :

- La première purification a été effectuée dans une colonne contenant 1 200 mL de silice, avec un éluant composé de 25 %vol. d'acétate d'éthyle et 75 %vol. d'heptane,
- la deuxième purification a été effectuée dans une colonne contenant 500 mL de silice, avec un éluant composé de 25 %vol. d'acétone et 75 %vol. d'heptane,
- la dernière purification a été effectué dans une colonne contenant 5 mL de silice, avec un éluant composé de 25 %vol. d'acétone et 75 %vol. d'heptane.

Entre chaque purification, le mélange récupéré est évaporé grâce à un évaporateur rotatif et analysé par chromatographie en phase gaz.

Les analyses RMN et GC-MS de la fraction récupérée sont disponible en Annexe.

5.3 Distillation et stockage du furfural et de l'alcool furfurylique

Afin de ne pas introduire de polymère issu du furfural dans notre milieu réactionnel, nous avons distillé avant réaction le furfural et l'AF. En effet, même à un taux massique de 98 % et 99 %, ces composés commerciaux étaient fortement colorés. Ce qui indique un début de polymérisation.

Pour ce faire, nous avons réalisé une distillation sous vide de chaque composé. Le distillat est alors récupéré dans un tube Schlenk bouché, placé sous atmosphère d'azote, protégé de la lumière par une feuille de papier aluminium et placé au réfrigérateur à une température comprise entre 4 °C et 8 °C pour le stockage.

5.4 Méthode de réduction des catalyseurs d'hydrogénation

Pour réaliser les essais comparatifs sur les catalyseurs d'hydrogénation Ru/C ou Ru/Al_2O_3 réduit ou non, nous avons réduit ceux-ci de la même façon.

Pour ce faire nous avons utilisé un four à calcination vertical, dans lequel nous avons introduit un réacteur en verre équipé d'un fritté, contenant le catalyseur à traiter. Ce four est constitué d'un tube cylindrique entouré d'une résistance électrique isolée, permettant une régulation de la température en

son sein. Le réacteur et un tube en verre cylindrique de 3 cm de diamètre et 25 cm de longueur, équipé d'un fritté en partie basse, sur lequel repose le catalyseur. Des tubes en verre, plus petits, de part et d'autre du réacteur permettent de faire traverser des gaz dans le sens catalyseur/fritté pour éviter une fluidisation et un entrainement du solide par les gaz.

La procédure utilisée se découpe en quatre parties :

- Le four est chauffé de la température ambiante à la température de 300 °C en 1 h. Le gaz utilisé est de l'hélium et son débit est fixé à 10 $L.h^{-1}$,
- la température reste constante pendant 12 h et un flux de dihydrogène de 6 $L.h^{-1}$ est mis en place,
- le réacteur est ramené à la température ambiante, toujours sous un flux de 6 $L.h^{-1}$ de dihydrogène,
- un flux d'hélium de 10 $L.h^{-1}$ est utilisé pendant au moins 4 h supplémentaire.

Le catalyseur est ensuite retiré du réacteur et utilisé immédiatement.

6 Calculs

6.1 Conversion, rendement et sélectivité

Nous prendrons pour exemple la réaction théorique suivante :

$$\nu_R.R \rightarrow \nu_P.P + \nu_Q.Q$$

La conversion d'un réactif est définie comme la quantité de réactif ayant réagi rapporté à la quantité de réactif de départ. Pour une quantité n d'un réactif R nous pouvons définir la conversion Y comme suit :

$$Y_R = 1 - \frac{n_R}{n_{R_0}}$$

Le rendement d'une réaction chimique d'un produit P est défini comme la quantité de produit formé sur la quantité de produit pouvant être formé théoriquement si tout le réactif R se converti en produit P. Nous pouvons donc écrire, en tenant compte des coefficients stœchiométriques ν_R et ν_P, le rendement X comme suit :

$$X_P = \left|\frac{\nu_R}{\nu_P}\right|.\frac{n_P}{n_{R_0}}$$

La sélectivité d'une réaction chimique d'un produit P est définie comme la quantité de produit P formé sur la quantité de réactif R ayant réagi. Nous pouvons donc écrire, la sélectivité S comme suit :

$$S_P = \left|\frac{\nu_R}{\nu_P}\right|.\frac{n_P}{n_{R_0} - n_R}$$

6.2 Quantité de catalyseur

Afin de fixer le rapport molaire y du catalyseur par rapport au réactif considéré, nous devons déterminer la quantité de catalyseur noté Cat, à ajouter au milieu réactionnel contenant le réactif R. Pour ce faire, nous utilisons le taux massique de site actif du catalyseur, noté τ (correspond à la pureté pour un catalyseur comme le $Bi(OTf)_3$ et au taux de ruthénium pour Ru/C ou Ru/Al_2O_3 par exemple) et les masses molaires du site actif du catalyseur et du réactif.

Nous avons alors :

$$y = \frac{n_{site\ actif}}{n_R}$$

$$n_{site\ actif} = \tau.\frac{m_{Cat}}{M_{site\ actif}}$$

Ce qui nous donne :

$$m_{Cat} = \frac{y.m_R.M_{site\ actif}}{\tau.M_R}$$

Par exemple, pour déterminer la masse de Ru/C à ajouter à un milieu contenant une masse définie de furfural nous obtenons :

$$m_{Ru/C} = \frac{y.m_{furfural}.M_{Ru}}{\tau_{Ru}.M_{furfural}}$$

Si nous souhaitons obtenir un rapport molaire y de 0,5 % de ruthénium en présence de 10 g de furfural en utilisant du Ru/C à 5 %mass. de ruthénium, nous devons peser une masse de Ru/C de 1,052 g.

Chapitre I : Hydrogénation du furfural

« Être raisonnable en toutes circonstance ? Il faudrait être fou... »

Raymond Devos – Un jour sans moi

1 Formation d'acétals

1.1 Introduction

Lorsque le furfural est dilué dans un alcool, en présence d'un catalyseur acide, un équilibre chimique se met en place. Nous formons alors l'acétal correspondant à l'alcool utilisé et de l'eau (Schéma 32). Or, pour la mise en œuvre d'une réaction en one-pot, pour former des AL à partir du furfural, nous utiliserons un catalyseur acide. La formation d'acétal à partir du furfural est donc inévitable. Il est alors nécessaire de connaitre le comportement de tels acétals dans les conditions d'hydrogénation, pour savoir si ceux-ci sont stables ou s'ils mèneront à une perte de rendement en AL.

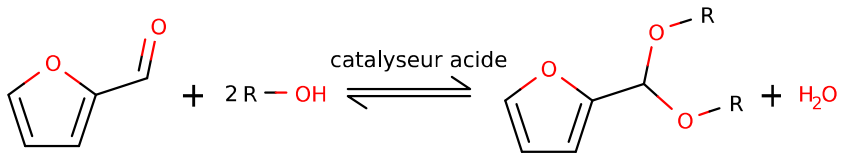


Schéma 32 : Équilibre chimique entre furfural et acétal en présence d'un alcool primaire.

Afin d'étudier le comportement des acétals et de déterminer les composés produits par la réaction d'hydrogénation, du 2-(dibutoxyméthyl)furane (2-DBMF) a été placé en contact avec du Ru/C dans du *n*-butanol sous pression de dihydrogène. La synthèse utilisée pour former et isoler les acétals utilisés dans ce chapitre est décrite en partie Matériels et Méthodes.

0,5 g de 2-DBMF ont été placé dans 24 g de *n*-butanol en présence de Ru/C (1 %mol. Ru relatif au 2-DBMF) à 50 °C sous 50 bar de dihydrogène. Trois échantillons ont été prélevés, respectivement avant réaction et après 16 h et 42 h de réaction, puis analysés en chromatographie en phase gaz. Après 42 h, le mélange réactionnel est filtré puis placé sous évaporateur rotatif pour être concentré. Grâce à ces prélèvements et analyses nous avons pu déterminer que :

- Tout le 2-DBMF est converti après 16 h,
- 10 pics inconnus sont présents dont un est nettement majoritaire,
- du THFA est produit,
- il n'y a pas de BL produit.

Le produit majoritaire est le 2-(dibutoxymethyl)oxolane, que nous nommerons tétrahydro-2-(dibutoxyméthyl)furane (TH-2-DBMF) (Schéma 33) dont la méthode de purification et les analyses sont décrites en partie Matériels et Méthodes.

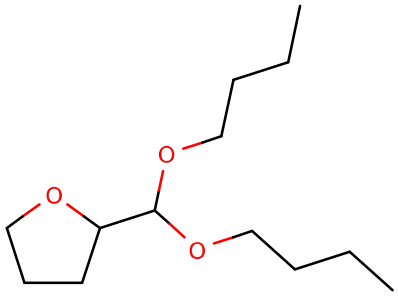


Schéma 33 : Molécule de tétrahydro-2-(dibutoxyméthyl)furane (TH-2-DBMF).

Il est donc possible d'hydrogéner les acétals en ce que nous nommerons des tétrahydro-acétals. L'équation globale de réaction se complexifie alors d'avantage (Schéma 34).

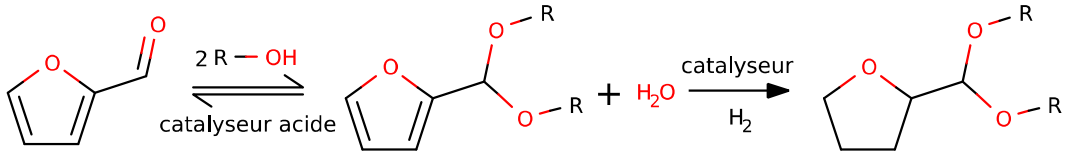


Schéma 34 : Schéma réactionnel de la formation suivi de l'hydrogénation d'acétal à partir du furfural en présence d'un alcool primaire.

1.2 Hydrogénation d'acétal issu du furfural

Nous avons vu qu'il est possible d'hydrogéner le cycle furanique des acétals formés à partir du furfural. Il est donc nécessaire de comprendre comment empêcher cette hydrogénation afin que les acétals puissent former de nouveau le furfural, le rendant disponible pour la formation d'AF.

1.2.1 Hydrogénation de 2-(dibutoxyméthyl)furane dans le *n*-butanol

Effet de la température

Deux réactions ont été réalisées dans les conditions suivantes : 50 bar de dihydrogène, 24 g de *n*-butanol, 0,57 g de 2-DBMF purifié, 0,05 g de Ru/C (soit 1 %mol. de Ru relatif au 2-DBMF), 4 h de réaction. L'une a été effectuée à 120 °C et l'autre à 50 °C. Dans les deux cas, la conversion de l'acétal est totale. Cependant, à 120 °C nous pouvons constater la formation de nombreux sous-produits et la présence de trace de TH-2-DBMF, il est probable que celui-ci se soit dégradé dans de telles conditions.

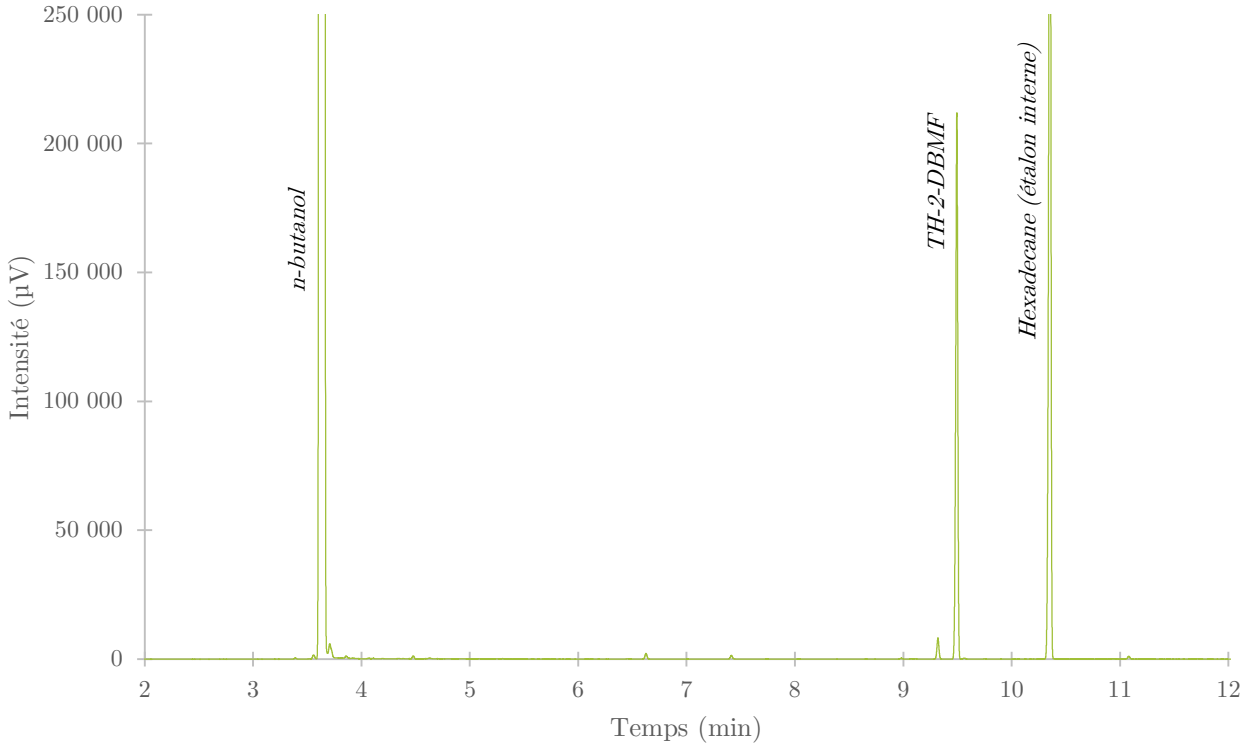


Figure 12 : Chromatogrammes issu de l'hydrogénation de 2-(dibutoxyméthyl)furane en tétrahydro-2-(dibutoxyméthyl)furane dans le n-butanol à 50 °C. Méthode A.

À 50 °C, le chromatogramme (Figure 12, p82) nous montre la présence quasi exclusive de TH-2-DBMF sous ses deux formes stéréo-isomériques possibles. Nous obtenons un rendement en TH-2-DBMF de 96 %. Il semble donc qu'une température de 50 °C permette une sélectivité envers le TH-2-DBMF beaucoup plus grande qu'une température de réaction de 120 °C. Cela nous confirme de nouveau que le 2-DBMF peut être hydrogéné en TH-2-DBMF.

Dans les mêmes conditions que la réaction à 50 °C, l'ajout de deux équivalents molaires en eau par rapport à l'acétal, permet d'obtenir au bout de 2 h de réaction une formation de furfural (1,6 % de rendement), d'AF (11 % de rendement), de THFA (1,3 % de rendement) et de nombreux autres produits d'hydrogénation en plus du TH-2-DBMF (6 % de rendement), principalement du 2-méthylfurane (7 % de rendement). La conversion du 2-DBMF est alors de 79 %. Dans certaines conditions il est donc possible de déplacer l'équilibre furfural/acétal en faveur du furfural.

Formation de tétrahydro-2-(dibutoxyméthyl)furane à partir du furfural

Nous devons maintenant savoir s'il est possible de convertir directement le furfural en TH-2-DBMF, ce qui nous renseignera en partie sur la possibilité d'observer la formation de ce produit lors de l'hydrogénation du furfural. Une série de réaction à 140 °C et 50 °C a été réalisée pour essayer de détecter du TH-2-DBMF.

Du furfural (10 %mass.) a été placé dans du *n*-butanol, en présence de Ru/C sous 50 bar de dihydrogène. Dans tous les cas, le furfural est converti en AF et en acétal, ce qui coïncide avec tous les essais précédents. Cependant, aucune trace de TH-2-DBMF n'est détectée. Une question se pose alors, pourquoi le 2-DBMF ne s'hydrogène pas alors que cela est normalement possible dans ces conditions ? Une étude plus poussée a été effectué dans le *n*-octanol.

1.2.2 Hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane dans le *n*-octanol

La méthode de synthèse du 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane (2-BOMF) (Schéma 35), utilisé dans ce chapitre, issu du furfural et du *n*-octanol et les analyses correspondantes sont décrites en partie Matériels et Méthodes.

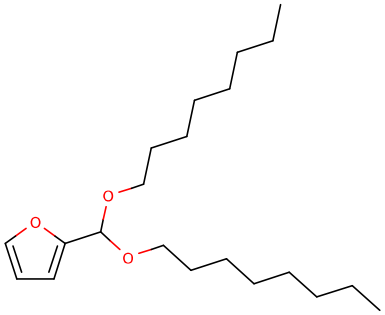


Schéma 35 : Molécule de 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane (2-BOMF).

Des expériences ont été réalisées en plaçant du 2-BOMF dans le *n*-octanol. 0,85 g d'acétal ont été mélangés à 24 g de *n*-octanol en présence de Ru/C (1 %mol. de ruthénium relatif au 2-BOMF). Le tout a été placé sous une pression de 50 bar de dihydrogène à une température de 50 °C pendant 2 h.

Trois essais identiques ont montré que seul des traces d'acétal sont encore présentes après 2 h de réaction. Du 2-[bis(octyloxy)méthyl]oxolane que nous nommerons tétrahydro-2-bis(octyloxy)méthyl]furane (TH-2-BOMF) (Schéma 36) a été détecté en grande quantité sur les chromatogrammes des analyses de chromatographie en phase gaz.

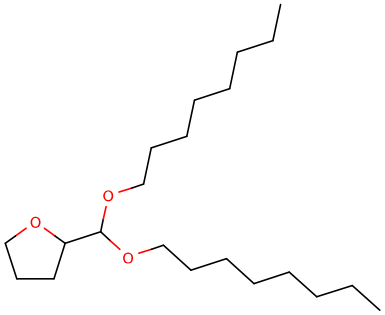


Schéma 36 : Molécule de tétrahydro-2-bis(octyloxy)méthyl]furane (TH-2-BOMF).

La méthode de purification et les analyses du TH-2-BOMF sont décrites en partie Matériel et Méthodes.

Hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane en présence de fufural

Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogénation d'acétals, seuls dans l'alcool correspondant à leur synthèse, est possible. Afin d'étudier l'influence du furfural sur l'hydrogénation du 2-BOMF, une quantité molaire équivalente de furfural a été ajoutée dans le milieu. Les autres conditions réactionnelles restant identiques aux précédentes.

Nous constatons alors (Figure 13), après 2 h de réaction que 84 % du furfural est converti, contre 19,3 % du 2-BOMF. La conversion du 2-BOMF est donc nettement inhibée lorsque du furfural est présent. Il y a donc une compétition à la conversion à la surface du catalyseur Ru/C.

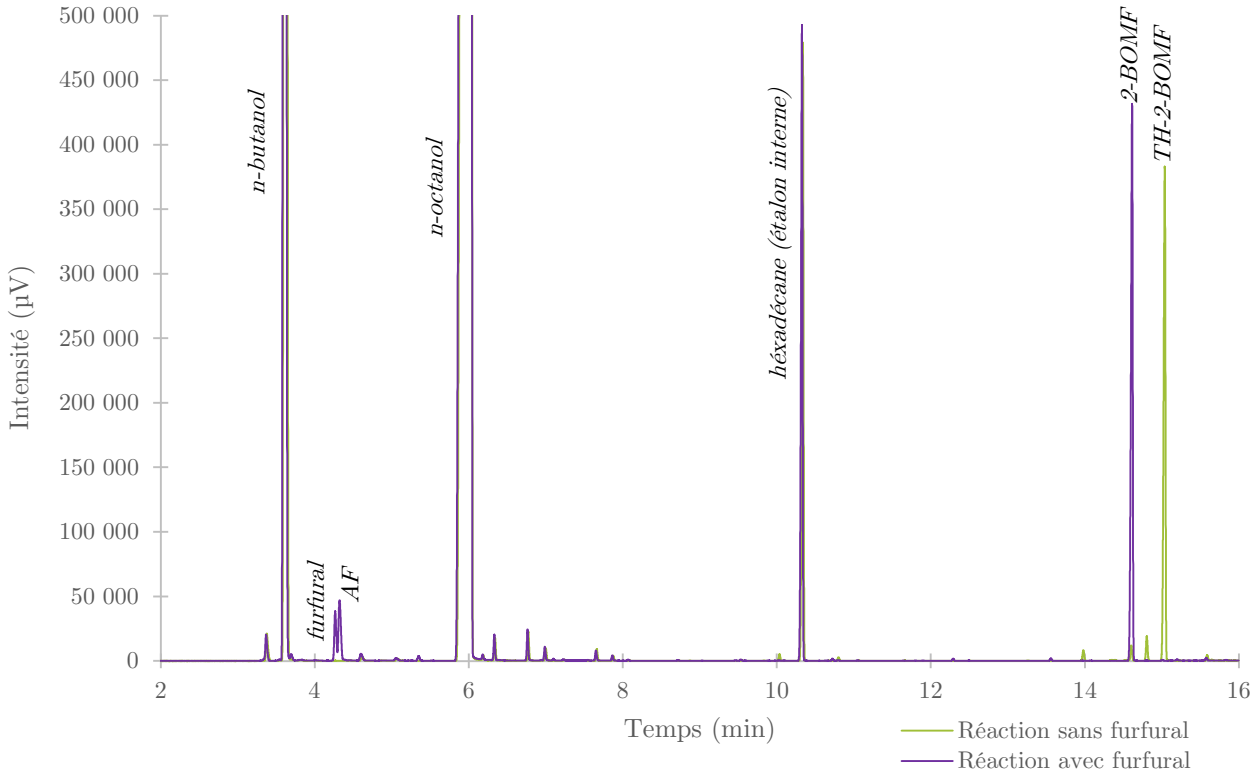


Figure 13 : Chromatogrammes issu de l'hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)methyl]furan] en 2-[bis(octyloxy)methyl]oxolane réalisée avec et sans furfural. Méthode A.

Si nous considérons la quantité de furfural initiale comme référence, le rendement en AF est de 94 % et le rendement en THFA de 11 %. En considérant le 2-BOMF et le furfural comme référence, le rendement global en AF et THFA est alors de 52,5 %. Ce rendement est dû à la conversion de l'acétal en furfural qui est ensuite hydrogéné. Du TH-2-BOMF est également détecté, en faible quantité.

Nous pouvons constater une compétition à l'hydrogénation et une protection de l'acétal quand du furfural est présent initialement en quantité stœchiométrique.

Hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane en présence d'alcool furfurylique

Tout comme pour le furfural, deux essais comparatifs ont été réalisés. L'un en présence d'un équivalent molaire d'AF par rapport à l'acétal et l'un sans. 1,8 g de 2-BOMF ont été ajouté à 20 g de *n*-octanol en présence de Ru/C (1 %mol. de ruthénium relatif au 2-BOMF). Le tout a été placé sous une pression de 50 bar de dihydrogène à une température de 50 °C pendant 2 h.

L'AF est alors converti à 63 %, le rendement en THFA est alors de 60 %. À l'inverse, la conversion de l'acétal et de 3 %, ce qui est très faible.

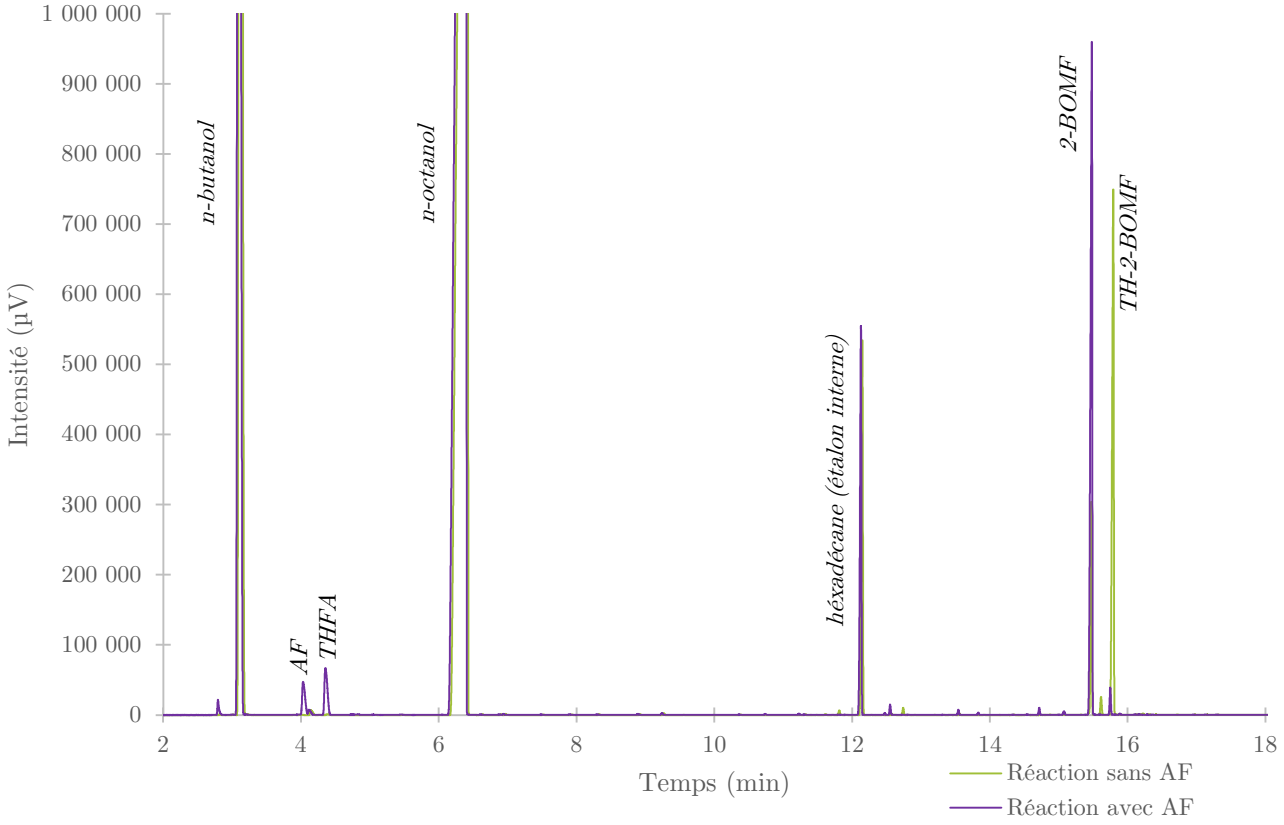


Figure 14 : Chromatogrammes issu de l'hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)methyl]furan] en 2-[bis(octyloxy)methyl]oxolane réalisée avec et sans alcool furfurylique. Méthode B.

Nous pouvons constater grâce aux chromatogrammes (Figure 14) que la quantité produite de TH-2-BOMF est bien plus importante en l'absence d'AF du milieu (2 % de l'aire totale pour la réaction avec AF et 74 % de l'aire totale pour la réaction avec l'acétal uniquement).

Il s'avère donc qu'il y a également une compétition à l'hydrogénation entre l'AF et l'acétal formé avec le Ru/C.

Hydrogénation de 2-[bis(octyloxy)méthyl]furane en présence de fufural avec Pd/Al_2O_3

Pour vérifier l'impact du furfural sur un autre catalyseur métallique, deux expériences, avec et sans furfural, ont été effectuées. 0,85 g de 2-BOMF ont été mélangés à 24 g de *n*-octanol en présence de Pd/Al_2O_3 (1 %mol. de palladium relatif au 2-BOMF). Le tout a été placé sous une pression de 30 bar de dihydrogène à une température de 30 °C pendant 2 h.

En présence de furfural, la conversion du furfural est totale, le rendement en AF est de 59 % et celui du THFA de 30 %. La conversion du 2-BOMF est de 86 %. Étonnamment, la conversion du 2-BOMF est de 75 % en l'absence de furfural. Dans les deux cas, du TH-2-BOMF est formé.

Il semble donc que la compétition à l'hydrogénation n'a pas lieu avec tous les catalyseurs. L'utilisation de Pd/Al_2O_3 pour la réaction one-pot de conversion du furfural en AL risquerait de convertir l'acétal formé en tétrahydro acétal, ce qui induirait une perte de rendement en AL.

Afin de vérifier cette hypothèse, une réaction one-pot avec deux catalyseurs hétérogènes a été réalisée. 2,6 g de furfural ont été mélangés à 24 g de *n*-octanol en présence de Pd/Al_2O_3 (1 %mol. de palladium relatif au furfural) et 0,13 g d'Aquivion. Le tout a été placé sous une pression de 30 bar de dihydrogène à une température de 30 °C pendant 2 h. Après réaction, 33 % du furfural est converti, nous obtenons des rendements de 1 % de THFA, 20 % de 2-BOMF et 12 % d'autres produits.

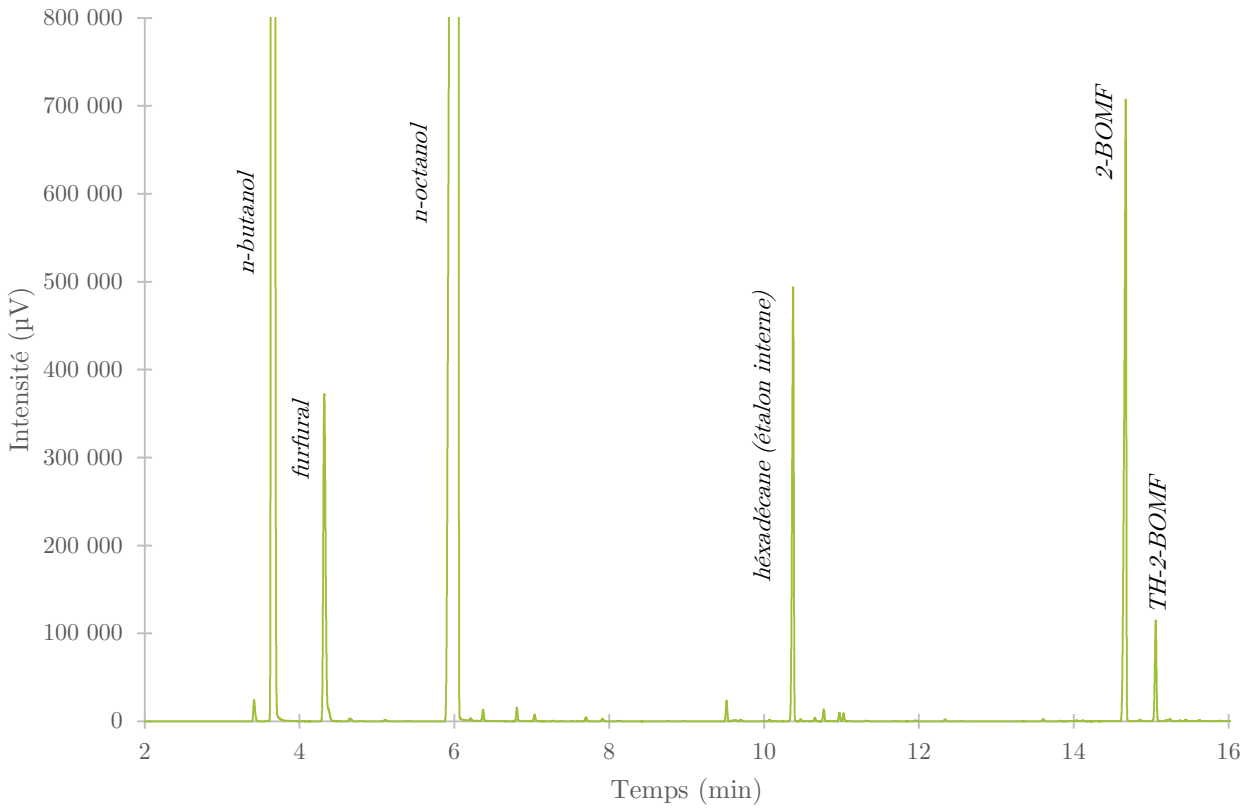


Figure 15 : Chromatogramme issu de l'hydrogénation de furfural en présence de Pd/Al_2O_3 et d'Aquivion PW98S. Méthode A.

Nous pouvons constater sur le chromatogramme du milieu réactionnel filtré (Figure 15) que du TH-2-BOMF est présent après 2 h de réaction. Cela confirme bien la possibilité, dans certaines conditions

de convertir du furfural en TH-2-BOMF. Un pic de tétrahydro-2-furancarboxaldéhyde (TH-2-FCA) est également présent. Cette formation peut être due à l'équilibre TH-2-FCA/TH-2-BOMF.

Formation de tétrahydrofurfural

Le TH-2-BOMF est un acétal, ce qui implique qu'il fait partie d'un équilibre chimique comprenant de l'eau et un aldéhyde (Schéma 37). Dans ce cas, l'aldéhyde en question est le TH-2-FCA.

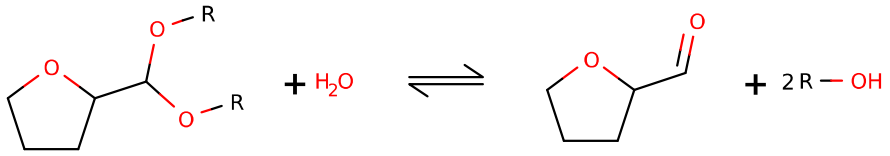


Schéma 37 : Équilibre réactionnel entre un tétrahydro-furfuryl-acétal et le tétrahydro-2-furancarboxaldéhyde en présence d'eau et d'un alcool primaire.

Afin de vérifier s'il est possible de convertir le TH-2-BOMF formé dans le milieu en TH-2-FCA, cet acétal a été isolé et ajouté à une grande quantité d'eau. Le tout a été porté à 75 °C pendant 24 h en présence d'Aquivion (8 eq. molaire acide relatif au TH-2-BOMF). Le tout est ensuite refroidi et filtré. Nous observons alors la formation d'une phase organique composée de *n*-octanol, de TH-2-BOMF non réagis et de TH-2-FCA.

Il est donc probable de former du TH-2-FCA à partir du furfural lors d'une réaction one-pot en présence d'un catalyseur hydrogénant et d'un catalyseur acide, par l'intermédiaire d'un acétal et du tétrahydroacétal. Ces conditions sont celles d'une réaction one-pot de conversion du furfural en AL, décrite dans le Chapitre III. Ce composé n'a cependant jamais été observé lors de nos expériences.

1.2.3 Chimiesorbtion d'ammoniac suivi par détecteur à thermo-conduction

Nous avons constaté, lors de nos expériences, que l'utilisation de Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural n'aboutissait pas à la formation d'acétal, contrairement à l'utilisation de Ru/C. L'une des hypothèses possibles est que les sites acides du Ru/C permettent la mise en place de l'équilibre furfural/acétal, ce type de site n'étant peut-être pas présent à la surface du Ru/Al_2O_3.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé une analyse de chimiesorbtion d'ammoniac suivi par un détecteur à thermo-conduction (TCD), cette analyse est décrite en partie Matériels et Méthodes.

Cette analyse nous a permis d'obtenir la quantité d'eau d'humidité de ces deux catalyseurs grâce à une étape de séchage préliminaire. L'humidité du Ru/C est d'environ 8,9 %mass., pour le Ru/Al_2O_3 elle est de 11,9 %mass.. L'humidité des deux échantillons est équivalente, il n'est pas alors possible d'expliquer les différences vis-à-vis de la production d'acétals ou l'activité de ces catalyseurs pour la réaction d'hydrogénation du furfural grâce à cette donnée.

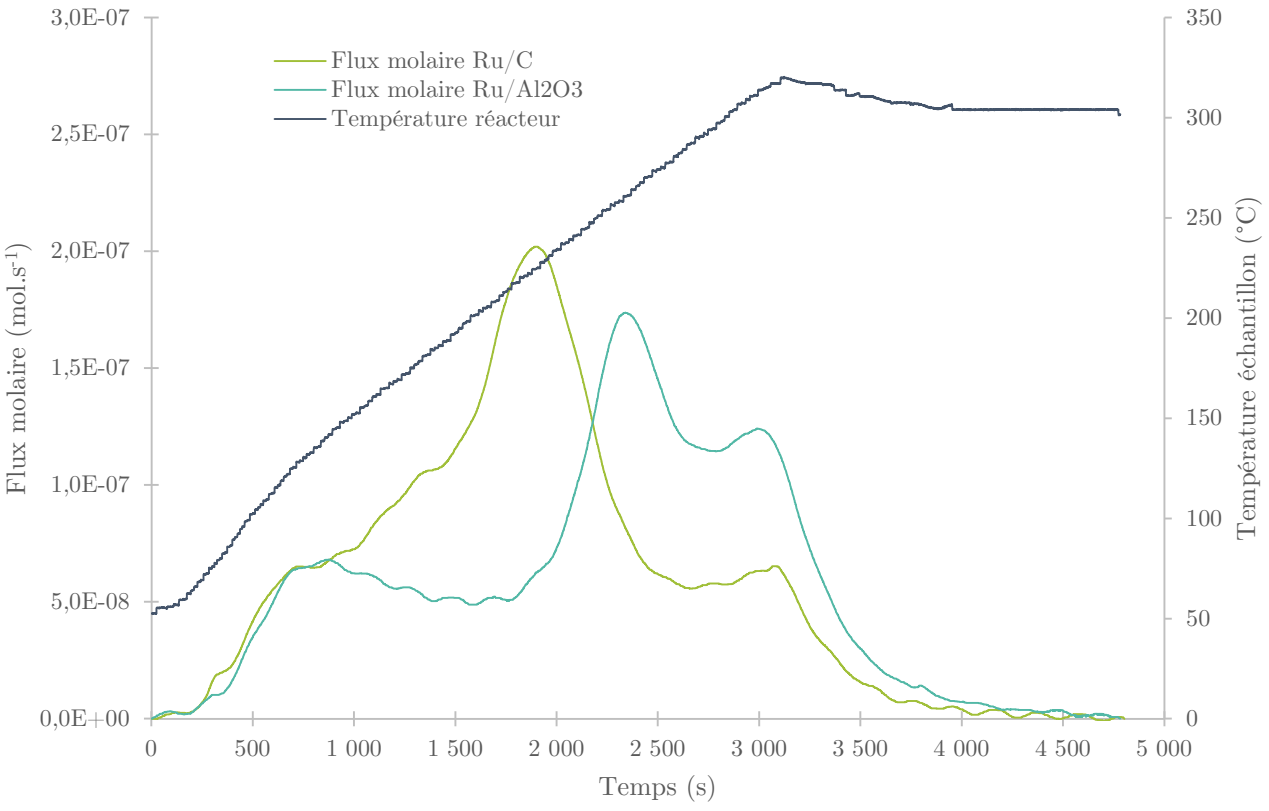


Figure 16 : Analyse de la désorption de l'ammoniac (zone TPD) du Ru/C et Ru/Al_2O_3.

L'analyse de la zone de thermo-désorption (TPD) de l'ammoniac (Figure 16) nous permet, après intégration, de constater que la consommation d'ammoniac est de 1 016 µmol.g^{-1} pour le Ru/C et de 1 002,9 µmol.g^{-1} pour le Ru/Al_2O_3. Ce qui signifie que le nombre de sites acides est équivalent entre les deux catalyseurs, ce n'est donc pas la quantité de sites acides qui différencie ces deux catalyseurs pour la formation d'acétal.

Grâce à l'analyse TPD nous pouvons remarquer que le Ru/C désorbe la majorité de l'ammoniac chimisorbé aux alentours de 225 °C. Nous pouvons constater que deux pics principaux de désorption de l'ammoniac, à 250 °C et 300 °C, sont présents pour le Ru/Al_2O_3. Comme la température de désorption est plus élevée pour le Ru/Al_2O_3, nous pouvons conclure que les sites acides présents à la surface du Ru/Al_2O_3 sont plus forts que ceux présent sur le Ru/C. Cette observation contredit notre hypothèse de départ, car des sites acides plus forts mèneraient à la production d'acétal, or, nous n'en avons pas formé en présence de Ru/Al_2O_3. Dans notre cas, ce ne sont donc pas les sites acides des catalyseurs qui influencent la formation d'acétal lors de la réaction d'hydrogénation du furfural.

La formation d'acétal due à l'utilisation de Ru/C ne peut donc pas s'expliquer par la présence de site acide, ni par leur force, car les acétals n'ont pas été observés en présence de Ru/Al_2O_3. Il est probable que les interactions métal/support/dihydrogène soient responsables de leur formation en présence de Ru/C, ces interactions étant différentes selon le type de support utilisé.

2 Utilisation du catalyseur Ru/C pour l'hydrogénation du furfural

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre Bibliographie que l'hydrogénation du furfural en AF (Schéma 38) peut avoir lieu dans de nombreuses conditions. Dans notre cas, la réaction d'hydrogénation sera accompagnée d'une seconde réaction, l'alcoolyse de l'AF, détaillée dans le Chapitre II. Cette seconde réaction nécessite la présence d'un alcool en l'absence d'eau. Nous devons donc utiliser un alcool pour la réaction d'hydrogénation du furfural puisque ces deux réactions seront combinées par la suite en one-pot. L'une de nos contraintes est de travailler à une concentration massique de furfural supérieure à la moyenne des études de la littérature, nous nous placerons donc généralement à une concentration de 10 %mass. en furfural dans un alcool.

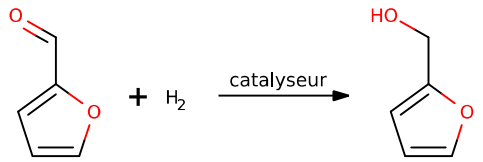


Schéma 38 : Équation bilan de la réaction d'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique en présence de dihydrogène gaz.

Afin de déterminer les produits d'hydrogénation à analyser, une première expérience a eu lieu en présence de Ru/C (5 %mass. de ruthénium) dans le *n*-butanol (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural). La température est de 50 °C, le temps de réaction est de 2 h et la pression de 50 bar de dihydrogène. Après réaction, refroidissement et dégazage, le liquide a été analysé par la méthode de chromatographie en phase gaz. En plus du solvant, quatre pics ont été détectés : le furfural, l'AF, le THFA et le 2-DBMF, de temps de rétentions respectifs de 2,40 min, 2,45 min, 2,65 min et 6,40 min (Méthode A).

Le 2-DBMF a été synthétisé à l'aide d'un montage Deanstark, purifié sur colonne de silice et analysé par RMN, le détail de cette synthèse est détaillé dans le chapitre Matériels et Méthodes.

Des pics de faible intensité, de temps de rétention proches du solvant ont également été détectés. Ils correspondent à des traces de divers composés furanique comme le furane, le tétrahydrofurane, le 2-méthylfurane ou le 2-méthyltétrahydrofurane, par exemple.

Le catalyseur Ru/C a été réduit selon la méthode décrite en partie Matériels et Méthodes. Deux essais d'hydrogénation du furfural ont alors été effectués dans les mêmes conditions (50 °C, 2 h de réaction, 50 bar d'H_2), l'un avec du catalyseur sans traitement, l'autre avec un catalyseur réduit. Il s'avère qu'aucune différence significative de réactivité ou de sélectivité n'a pu être détectée, la conversion du furfural est de 55 % et les rendements en AF et 2-DBMF sont de 34 % et 8 %. Dans la suite des essais, le catalyseur est donc utilisé sans traitement supplémentaire, sauf mention contraire.

Nous avons vu précédemment qu'en présence d'acide, le furfural réagit avec les alcools pour former les acétals correspondants. Il semblerait également que les conditions d'hydrogénation soient propices à la mise en place de cet équilibre thermodynamique.

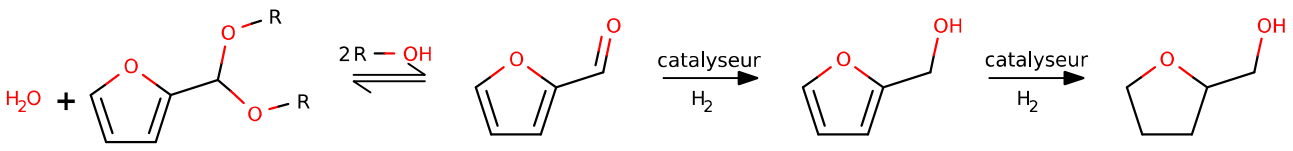


Schéma 39 : Bilan des réactions d'hydrogénation du furfural dans un alcool primaire.

L'équation chimique précédente représente l'équation globale rassemblant les différentes réactions considérées dans la suite de ce chapitre. L'acétal formé correspond alors au 2-DBMF, à la suite de la réaction d'hydrogénation du furfural dans le *n*-butanol. Les réactions standards d'hydrogénation du furfural dans cette partie sont : 50 bar de dihydrogène, 10 %mass. de furfural dans un alcool avec utilisation d'un catalyseur Ru/C non traité (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural).

2.2 Expériences préliminaires

Afin de déterminer d'éventuelles réactions dans différentes conditions, une série d'expériences ont été effectuées. Ces essais ont eu lieu dans un ballon surmonté d'un réfrigérant, à pression atmosphérique ou dans des réacteurs sous pression Parr à haute pression. Le solvant utilisé est le *n*-butanol et la concentration en furfural a été fixée à 10 %mass. (Tableau 11).

Tableau 11: Essais dans le n-butanol, à 10 %mass. de furfural.

						Rendement (%)	
Entrée	**Gaz**	**Pression**	**Temps (h)**	**Ru (%mol. relatif furfural)**	**Temp. (°C)**	**2-DBMF**	**AF**
1	H_2	5 bar	2	0,5	50	80	/
2	N_2	atm	2	0	reflux	1	/
3	H_2	50 bar	3	0	120	/	/
4	N_2	atm	2	0,5	reflux	49	4
5	N_2	50 bar	3	0,1	120	77	/

Une expérience a été réalisée à basse pression de dihydrogène et à basse température, 5 bar et 50 °C (Entrée 1, Tableau 11). Aucune réaction autre que la formation d'acétal n'a été relevée. Il semblerait qu'une pression plus importante soit nécessaire pour réduire *in situ* le catalyseur à 50 °C. Dans la suite des essais, la pression a donc été fixée à 50 bar sauf mention contraire.

Nous pouvons constater qu'en l'absence de catalyseur (Entrées n°2 et 3, Tableau 11), aucune hydrogénation n'est observée. Cependant une très faible quantité d'acétal est détecté sous atmosphère inerte (Entrée n°2, Tableau 11).

L'entrée n°3 du Tableau 11 nous montre qu'il n'y a pas de réaction du furfural dans le *n*-butanol sans catalyseur à 50 °C et 50 bar de dihydrogène sous haute pression.

L'entrée n°4 du Tableau 11 nous a permis de constater qu'il était possible de former de très faible quantité d'AF en présence de Ru/C sans dihydrogène gaz. Nous avons détecté un pic correspondant au *n*-butanal lors de l'analyse par chromatographie en phase gaz. Nous sommes donc en présence d'une réaction par transfert d'hydrogène. Cette réaction n'est pas exploitable pour une réaction en one-pot car beaucoup trop lente (4 % de rendement après 2 h de réaction).

Sous atmosphère inerte, le 2-DBMF est formé majoritairement en présence de catalyseur (Entrées n°4 et 5, Tableau 11).

2.3 Hydrogénation du furfural dans le *n*-butanol en présence de Ru/C

Le *n*-butanol a été le premier alcool étudié pour l'hydrogénation du furfural. Un profil cinétique dans les conditions standards à 50 °C a été réalisé (Figure 17).

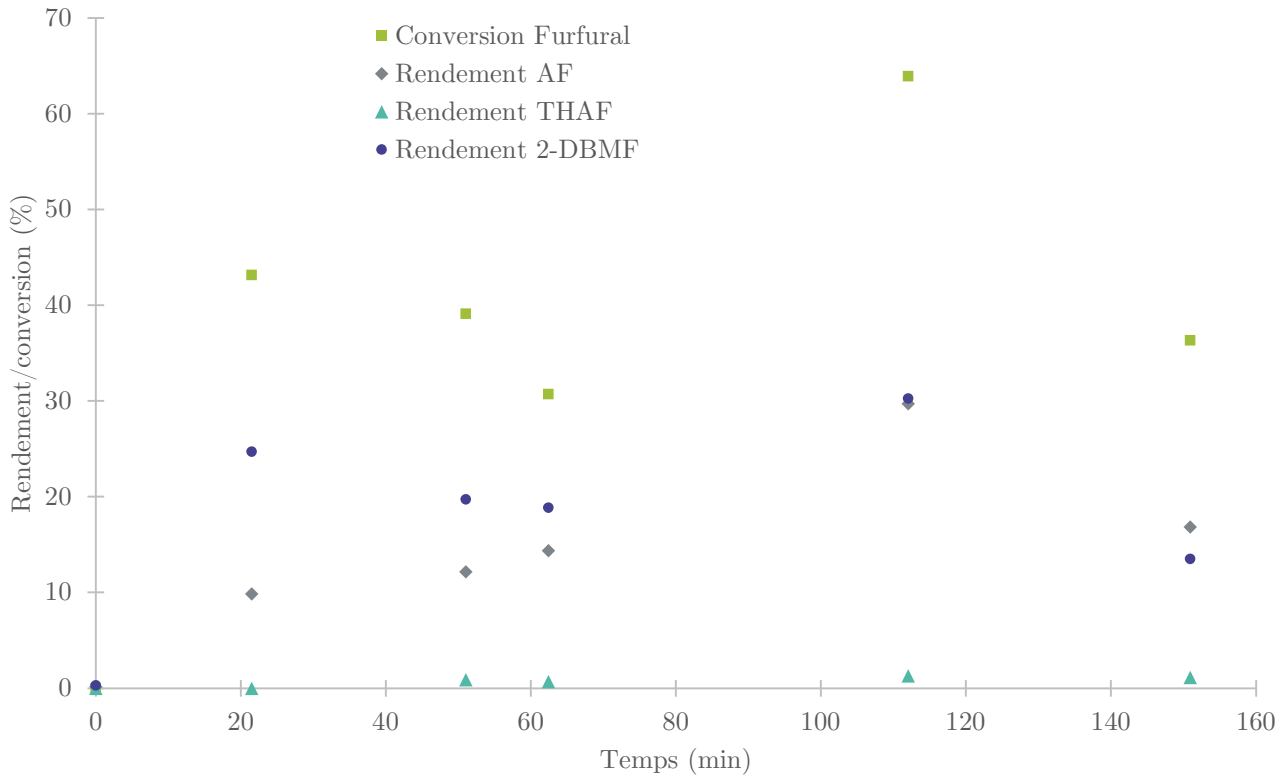


Figure 17 : Profil cinétique de l'hydrogénation du furfural dans le n-butanol; 10 %mass. furfural; T = 50 °C; P = 50 bar d'H_2; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Nous pouvons constater que le furfural est très rapidement consommé dans les 20 premières minutes de réaction (Figure 17). L'acétal, le 2-DBMF, est lui majoritairement formé dans cet intervalle de temps. Nous pouvons donc en déduire que l'équilibre furfural/acétal est la réaction ayant lieu le plus rapidement.

Le rendement en AF croit régulièrement, au rythme de la consommation de furfural.

Une quantité négligeable de THFA est formée au cours de cette réaction, dans ces conditions le catalyseur Ru/C est très sélectif envers l'AF. Nous ne constatons pas la formation de TH-2-DBMF, cela signifie que le 2-DBMF formé réagit pas avec le dihydrogène présent et reforme le furfural au rythme de conversion de celui-ci.

Le milieu réactionnel ne prenant aucune couleur et aucun solide supplémentaire n'étant formé, il ne semble pas que la résinification du furfural ou de l'AF ait lieu dans ces conditions.

2.4 Influence de l'alcool sur l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C

La réaction d'alcoolise peut avoir lieu dans de nombreux alcools. Les alcools primaires à chaîne alkyle non ramifiées semblent être de bons candidats pour cette réaction. Afin d'étudier la réactivité du furfural dans différents alcools en présence de Ru/C, des profils cinétiques ont été effectués.

Les expériences suivantes ont été réalisées dans des conditions standards à 50 °C, 10 %mass. de furfural, en présence de Ru/C (quantité de Ru équivalente à 0,5 %mol. par rapport au furfural).

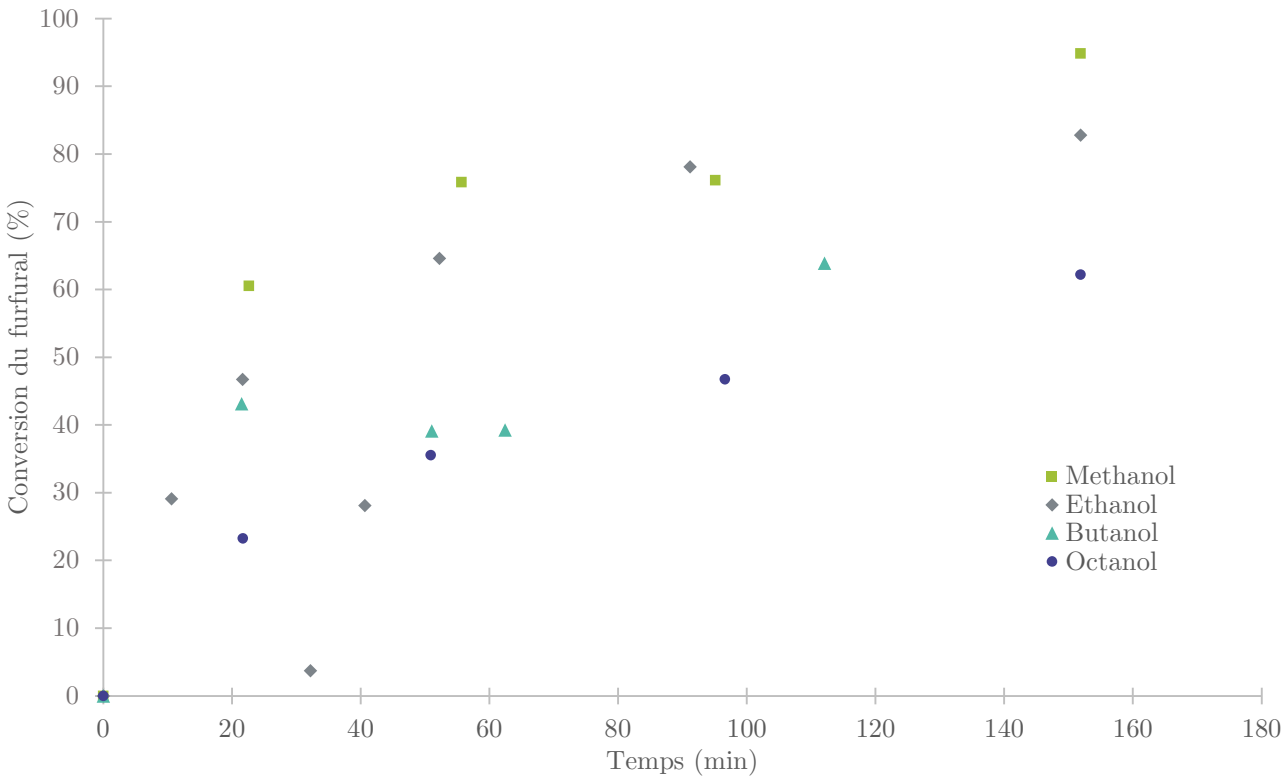


Figure 18 : Profil cinétique de la conversion du furfural lors de son hydrogénation dans différents alcools ; 10 %mass. furfural ; T = 50 °C ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Nous pouvons remarquer que l'allure de la conversion de furfural est sensiblement identique avec les quatre alcools utilisés (Figure 18). La vitesse de conversion initiale du furfural est de $4{,}98.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence de méthanol, $3{,}58.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence d'éthanol, $2{,}69.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence de *n*-butanol et $1{,}91.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ de *n*-octanol. Le méthanol est l'alcool donnant lieu à la consommation la plus rapide de furfural. À l'inverse, le *n*-octanol est l'alcool où la conversion du furfural est la plus lente.

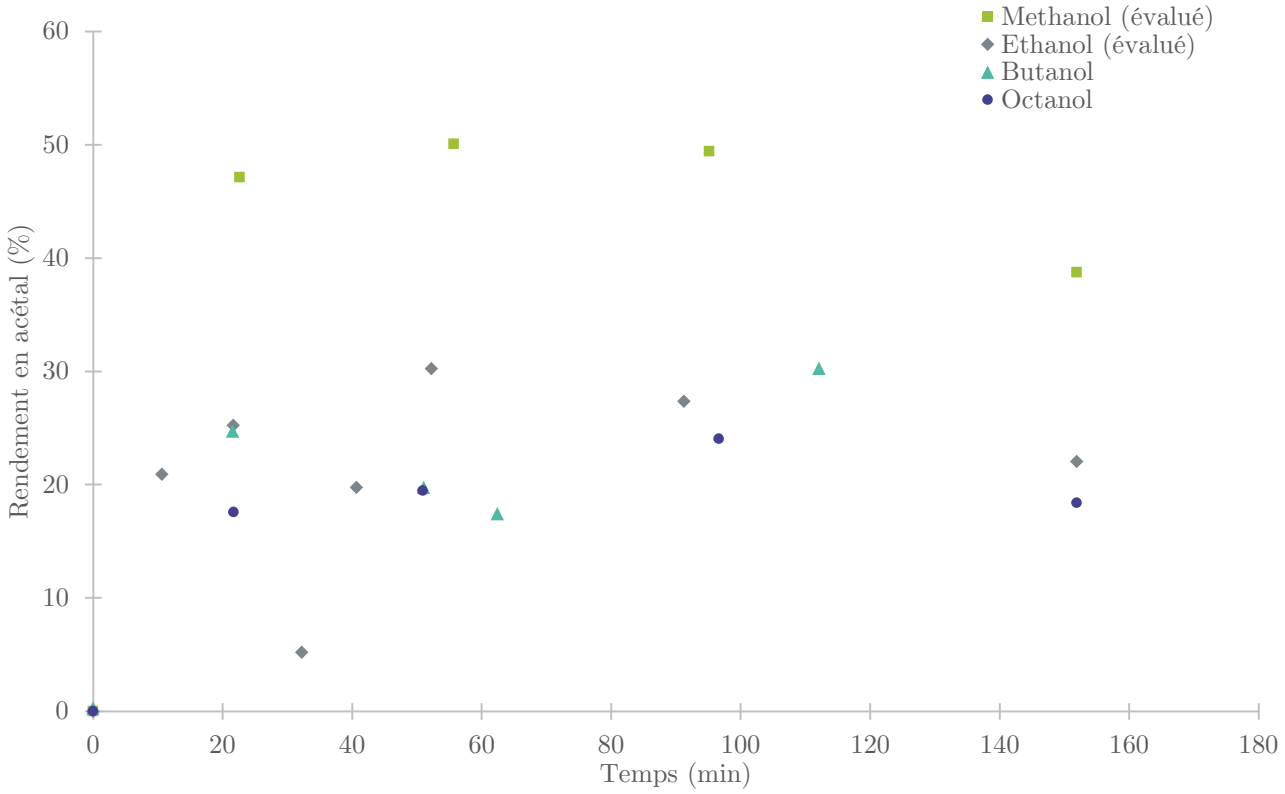


Figure 19 : Profil cinétique du rendement en acétal lors de l'hydrogénation du furfural dans différents alcools ; 10 %mass. furfural ; T = 50 °C ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Les acétals correspondants au méthanol et à l'éthanol n'ont pas pu être synthétisés. Pour déterminer la quantité formée de ces composés, nous l'avons évalué. Les milieux réactionnels restant incolores, nous avons considéré les résinifications du furfural et de l'AF nulles. Ce qui nous a permis d'évaluer la quantité d'acétal formé comme suit :

$$Y(t)_{Ac.} = X(t)_{Furf} - Y(t)_{AF} - Y(t)_{THFA}$$

Les vitesses initiales de formation des acétals sont de $3{,}44.10^{-5}$ mol.s^{-1}.g$^{-1}_{catalyseur}$ en présence de méthanol, $1{,}74.10^{-5}$ mol.s^{-1}.g$^{-1}_{catalyseur}$ en présence d'éthanol, $1{,}77.10^{-5}$ mol.s^{-1}.g$^{-1}_{catalyseur}$ en présence de *n*-butanol et $1{,}28.10^{-5}$ mol.s^{-1}.g$^{-1}_{catalyseur}$ en présence de *n*-octanol.

Le méthanol permet d'atteindre un rendement en acétal le plus élevé (50 %) et le plus rapidement, après environ 40 min de réaction (Figure 19). L'éthanol nous permet d'atteindre un rendement en acétal de 30 % après 50 min de réaction. L'évolution de la production d'acétal dans le *n*-butanol et le *n*-octanol est similaire. Nous pouvons constater ici que, plus la chaîne alkyle de l'alcool utilisé est courte, plus la quantité d'acétal formée est grande.

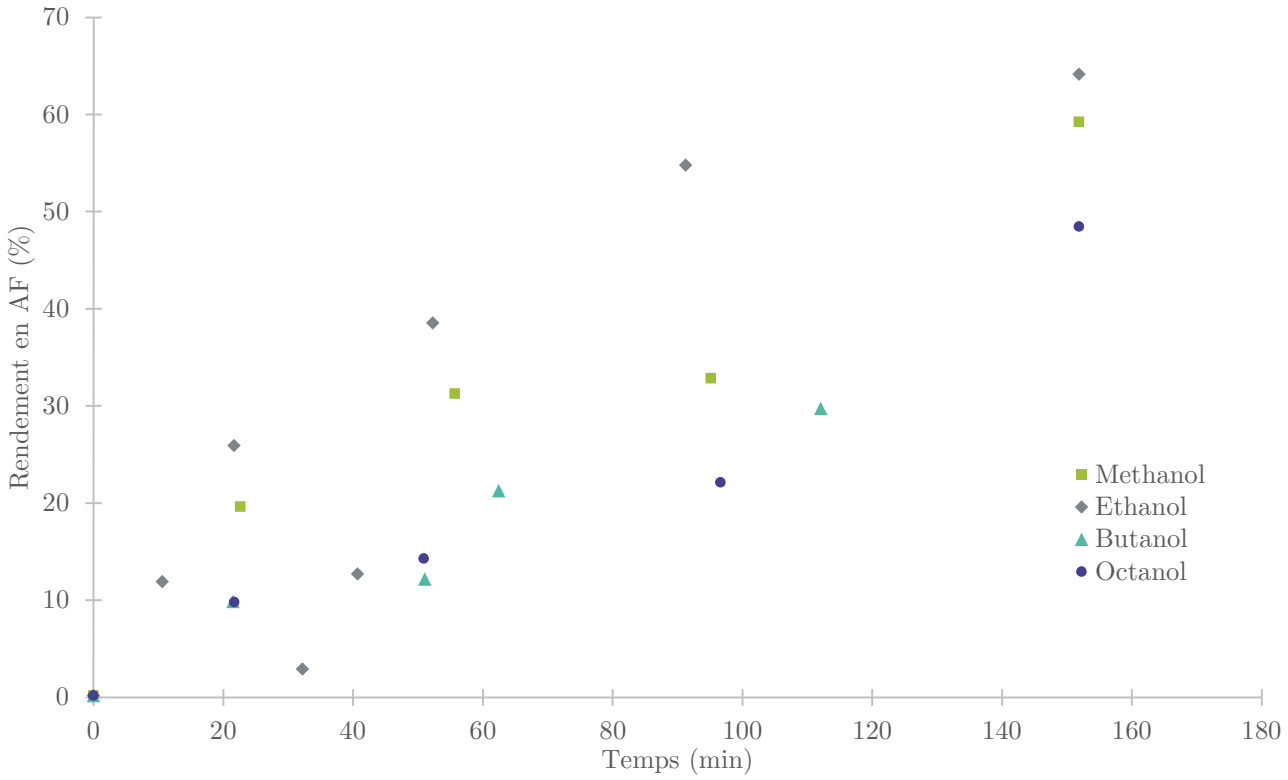


Figure 20 : Profil cinétique du rendement en alcool furfurylique lors de l'hydrogénation du furfural dans différents alcools ; 10 %mass. furfural ; T = 50 °C ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

La vitesse initiale de formation de l'AF est de $1{,}79.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence d'éthanol, $1{,}43.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence de méthanol, $7{,}09.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence de *n*-butanol et $7{,}11.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ en présence de *n*-octanol.

L'utilisation d'éthanol nous permet de former plus rapidement l'AF, contrairement au méthanol (Figure 20). La formation d'AF dans le *n*-butanol ou le *n*-octanol ne semble pas être significativement différente dans ces deux solvants, mais est plus lente que dans le méthanol. Des observations équivalentes ont été réalisées par Fulajtarova et *al.*[121], Chen et *al.*[122] et Xie et *al.*[125]. Ils ont pu constater, avec des catalyseurs différents, que plus la polarité du solvant diminue, plus l'activité du catalyseur diminue, ce qui est similaire à nos observations.

Les vitesses de formation différentes d'AF en présence d'éthanol ou de méthanol peuvent être expliquées par la plus forte conversion de furfural en acétal dans le méthanol. Dans ce cas, le furfural est moins concentré et moins disponible pour l'hydrogénation dans le méthanol que dans l'éthanol, ce qui défavorise son hydrogénation. Une différence de solubilité du dihydrogène dans les différents alcools peut également influée sur cette cinétique.

Dans les conditions expérimentales d'hydrogénation, la vitesse de conversion du furfural dans les alcools est la plus rapide dans le méthanol, puis l'éthanol, le *n*-butanol et enfin le *n*-octanol. Cependant, la plus grande formation d'acétal, ayant lieu dans le méthanol, semble défavoriser la conversion du furfural en AF en protégeant la fonction aldéhyde. Le rendement le plus important en AF est alors obtenu dans l'éthanol. L'utilisation de *n*-butanol ou *n*-octanol donne des résultats équivalents. Les rendements en THFA sont inférieurs à 5 % après 150 min de réaction quelques soit l'alcool utilisé. L'activité moyenne du Ru/C est de $6{,}77.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans le *n*-octanol, $8{,}04.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans le *n*-butanol, $8{,}65.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans l'éthanol et $1{,}11.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans le méthanol. Le *n*-octanol permet d'obtenir une très bonne sélectivité envers l'AF (78 %), mais l'activité du catalyseur est faible comparé à l'éthanol et au méthanol dans ces conditions.

Nous pouvons donc conclure que pour la formation d'AF à 50 °C, 50 bar de dihydrogène, en présence de Ru/C à une concentration initiale de 10 %mass. en furfural, il est préférable d'utiliser l'éthanol comme solvant.

2.5 Influence de la température sur l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C

Comme nous l'avons vu dans le chapitre Bibliographie, la température est un point critique de la réaction d'hydrogénation.

Il est donc nécessaire d'évaluer l'impact de la température sur l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C. Pour ce faire, nous avons effectué le suivi cinétique de l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol à deux températures différentes, 50 °C et 120 °C. Les autres paramètres de réaction étant fixés :

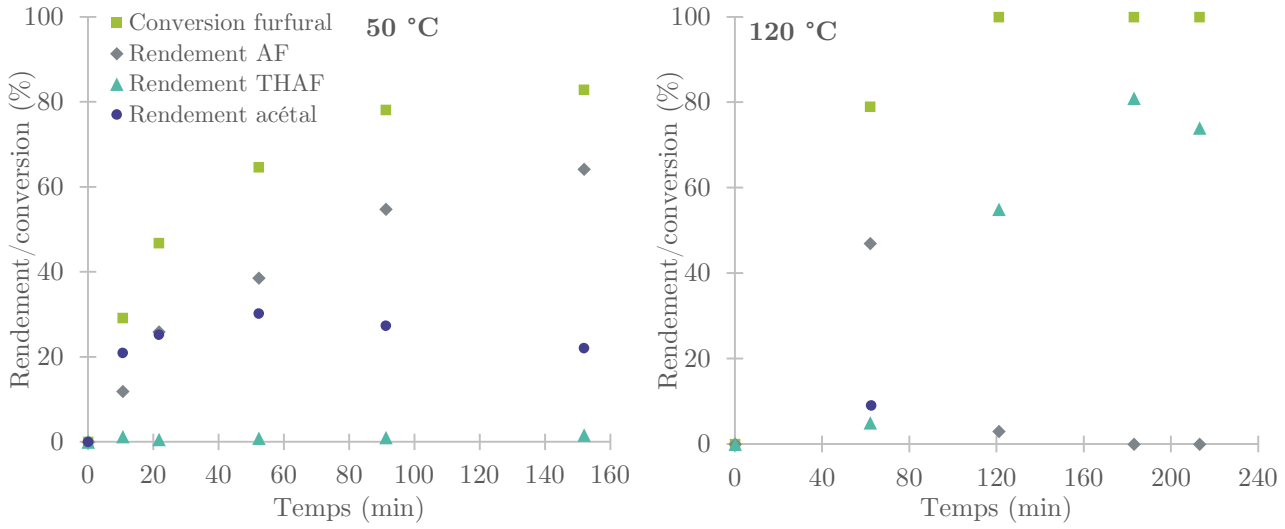


Figure 21 : Effet de la température sur l'hydrogénation du furfural à 50 °C et 120 °C dans l'éthanol ; 10 %mass. furfural ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

À 50 °C la conversion du furfural est de 83 % après 150 min de réaction (Figure 21, A). La conversion du furfural est totale après 120 min à une température de 120 °C (Figure 21, B). L'activité moyenne du Ru/C est de $1{,}43.10^{-5}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ à 120 °C et de $8{,}65.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ à 50 °C. Le Ru/C est environ 1,7 fois plus actif à 120 °C qu'à 50 °C.

L'AF est formé régulièrement à 50 °C, sa formation suit la consommation de furfural. À contrario, à 120 °C l'alcool est formé puis rapidement converti en THFA.

La formation de THFA est très faible à 50 °C, avec un rendement d'environ 2 % maximum. À l'inverse, une température de 120 °C semble favoriser l'hydrogénation de l'AF, le rendement en THFA maximum est de 81 % après 180 min de réaction.

À une température de 120 °C, l'acétal est formé mais est très rapidement consommé. Le rendement maximal en acétal est de 9 % après 62 min de réaction. Cela peut s'expliquer par la consommation rapide du furfural en AF puis THFA, ce qui déplace l'équilibre chimique en faveur du furfural et non l'acétal. Les chromatogrammes montrent de nombreux pics à 120 °C, correspondants à de nombreux composés furaniques issus de l'hydrogénation du furfural, comme le furane, le 2-méthylfurane ou le 2-méthyltétrahydrofurane par exemple.

Une expérience d'une durée de 27 h a été réalisée à 50 °C afin de voir l'avancée de la réaction après un temps bien plus long. La conversion du furfural est alors totale, pour un rendement en AF de 33 %, en THFA de 59 % et un rendement en autres produits, dont l'acétal, de 8 %. Nous pouvons alors

noter que la température n'est pas le seul facteur influençant la sélectivité, le THFA est bel et bien formé même à basse température.

Cette étude a également été réalisée dans le méthanol.

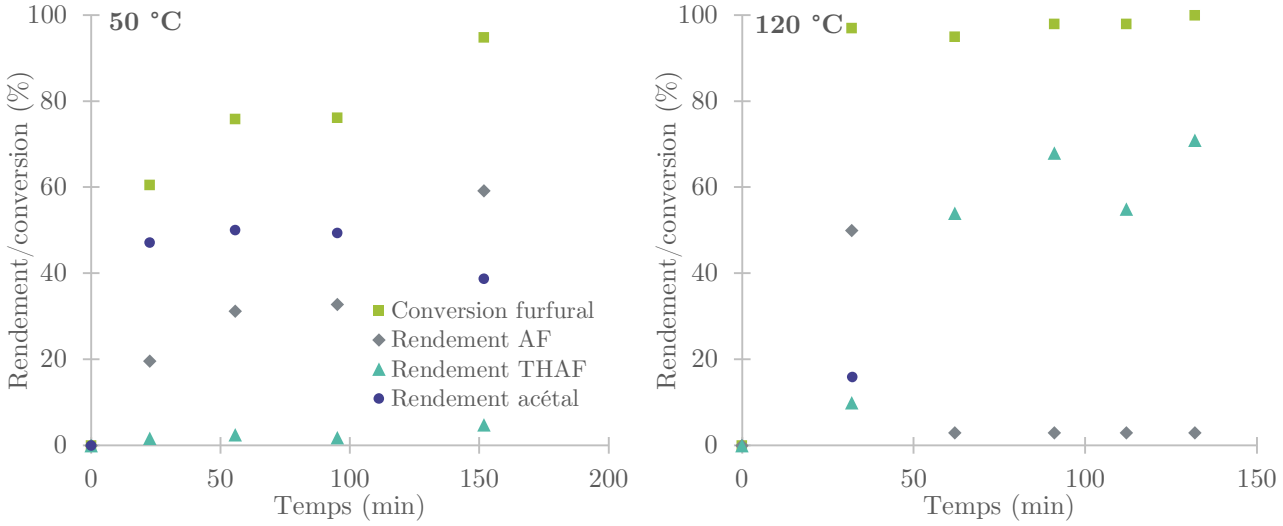


Figure 22 : Effet de la température sur l'hydrogénation du furfural à 50 °C et 120 °C dans le méthanol ; 10 %mass. furfural ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Nous pouvons alors constater que les effets de la température sont équivalents dans l'éthanol ou dans le méthanol (Figure 22). La différence majeure réside dans la formation d'une quantité d'acétal plus importante dans le méthanol. Le furfural est alors plus rapidement converti, à même température, dans le méthanol que dans l'éthanol.

2.6 Recyclage du catalyseur Ru/C pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol

Un mélange furfural/éthanol à un ratio molaire de 1/10, soit 17,2 %mass. a été placé sous une pression de 50 bar de dihydrogène à 120 °C pendant 2 h, le tout en présence de Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural). Après refroidissement, le milieu réactionnel est séparé du catalyseur solide par centrifugation et analysé. Le catalyseur est ensuite placé sous vide à température ambiante jusqu'à ce que sa masse soit constante. Ce séchage, à température ambiante, permet d'éviter une polymérisation plus poussée des oligomères présents en surface du catalyseur, ce qui produirait des humines solides et détériorerait grandement l'activité du catalyseur.

Le catalyseur ainsi récupéré est alors prêt à être utilisé dans une solution fraiche de furfural/éthanol pour un nouveau cycle de 2 h. Cinq réactions successives (appelées cycle) ont alors été effectuées (Figure 23).

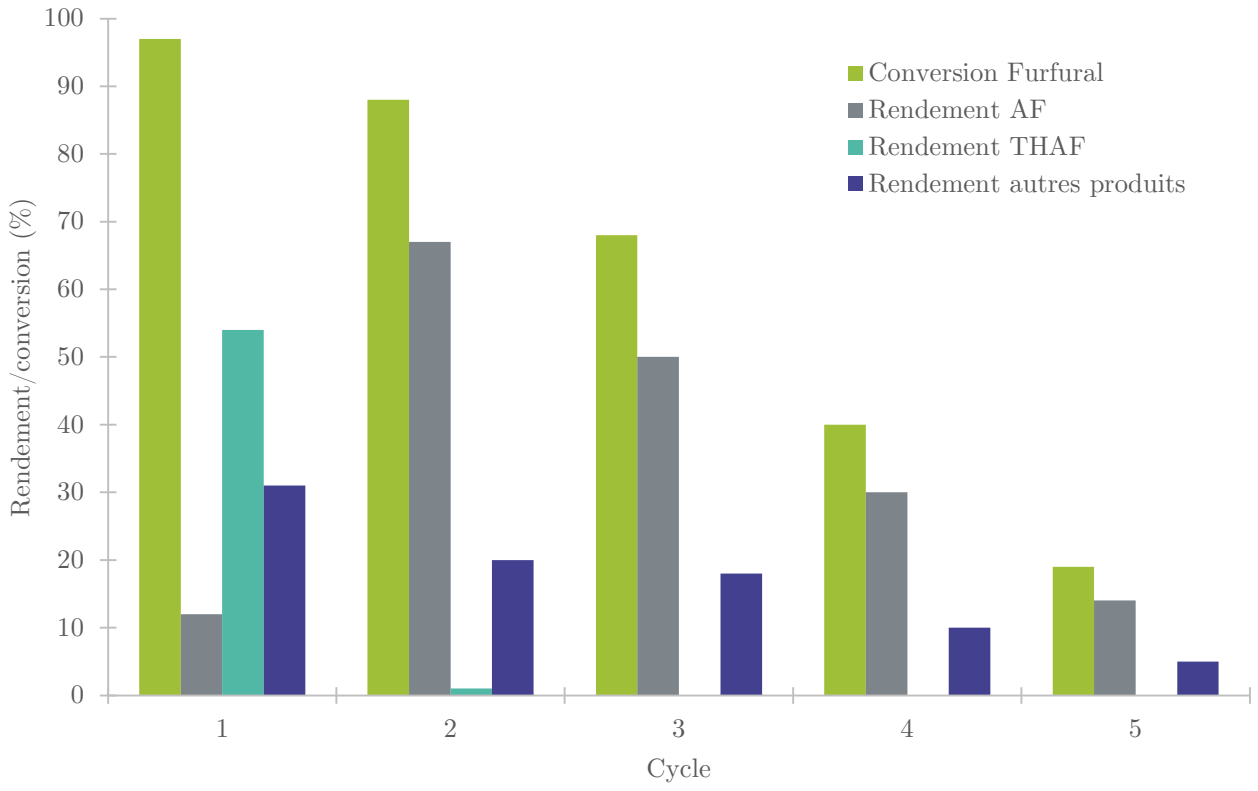


Figure 23 : Conversion du furfural et rendements en produits à la suite des recyclages du Ru/C pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol ; 17 %mass. furfural ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/C 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural lors de la 1ère réaction ; t = 2 h à chaque recyclage.

Nous pouvons voir sur cet histogramme (Figure 23) l'évolution de la conversion du fufural et des rendements en AF, THFA et autres produits au fur et à mesure des recyclages du Ru/C. Les autres produits correspondent à l'acétal et aux composés furaniques issues de l'hydrogénation et de l'éventuel résinification des produits. Leur rendement a été évalué grâce à un bilan carbone car ils n'ont pas été discriminés dans les analyses.

Nous pouvons constater par la chute de la conversion du furfural une perte d'activité du catalyseur. La conversion passe de 97 % à 19 %. La quantité d'autres produits formés est maximale lors de la 1ère réaction, avec un rendement de 31 %, puis chute jusqu'à atteindre un rendement de 5 % au 5ème cycle.

Le THFA est formé à hauteur de 54 % de rendement au 1er cycle, puis environ 1 % au 2ème cycle et n'est plus détecté ensuite.

Le rendement en AF est maximum, 67 %, au 2ème cycle, puis chute jusqu'à atteindre 14 % de rendement au 5ème cycle.

Cette perte d'activité est due au fait que le ruthénium ne reste pas fixé sur le carbone, il se lixivie, il s'agglomère ou le catalyseur est contaminé par des polymères de résinification, comme nous le montrent les analyses décrites ci-après. Nous pouvons cependant constater que les sélectivités en AF et autres produits sont constantes et respectivement d'environ 75 % et 25 % à partir du 2ème cycle.

2.7 Analyses du catalyseur Ru/C

Pour pouvoir déterminer l'impact de la réaction d'hydrogénation du furfural sur le Ru/C, nous avons récupéré le catalyseur après un cycle d'hydrogénation. Cette réaction a été réalisée dans l'éthanol, avec une concentration de 10 %mass. de furfural à 120 °C sous 50 bar de dihydrogène pendant 2 h. Le catalyseur solide est ensuite récupéré, lavé avec de l'éthanol puis séché sous vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse. Toutes les méthodes d'analyses sont décrites en partie Matériels et Méthodes.

2.7.1 Spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif

L'analyse ICP permet de nous renseigner sur la teneur en métal ruthénium présent dans nos échantillons.

Le taux massique de ruthénium présent dans le Ru/C est de 3,6 %mass.. Après réaction d'hydrogénation, ce taux est de 2,4 %mass.. Cela signifie qu'un tiers du ruthénium n'est plus présent sur le support après une réaction d'hydrogénation. Cela est cohérent et concorde avec les observations de pertes de conversion lors des tests de recyclage du Ru/C.

2.7.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller

Des analyses BET sur le catalyseur Ru/C avant et après une utilisation en tant que catalyseur d'hydrogénation nous ont permis d'en déterminer les caractéristiques suivantes :

Tableau 12 : Résumer des données obtenues par analyse BET du Ru/C.

	Ru/C	**Ru/C après hydrogénation**
BET surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	769,09	273,29
BJH volume pores ($cm^3.g^{-1}$)	0,450	0,355
BJH diamètre moyen pores (nm)	3,34	5,41

Nous pouvons constater que la surface spécifique du Ru/C a diminué de 64,5 % (passant de 769,09 $m^2.g^{-1}$ à 273,29 $m^2.g^{-1}$) après un cycle de réaction d'hydrogénation. De même le volume des pores a diminué de 21,1 % (passant de 0,450 $cm^3.g^{-1}$ à 0,355 $cm^3.g^{-1}$). Cet effet peut s'expliquer par une modification de la structure du catalyseur, que ce soit par la lixiviation du ruthénium métal ou l'agglomération de particules et d'oligomères de furfural ou d'AF à sa surface. Les ATD/ATG et les clichés MET vont nous permettre d'affiner nos hypothèses.

2.7.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

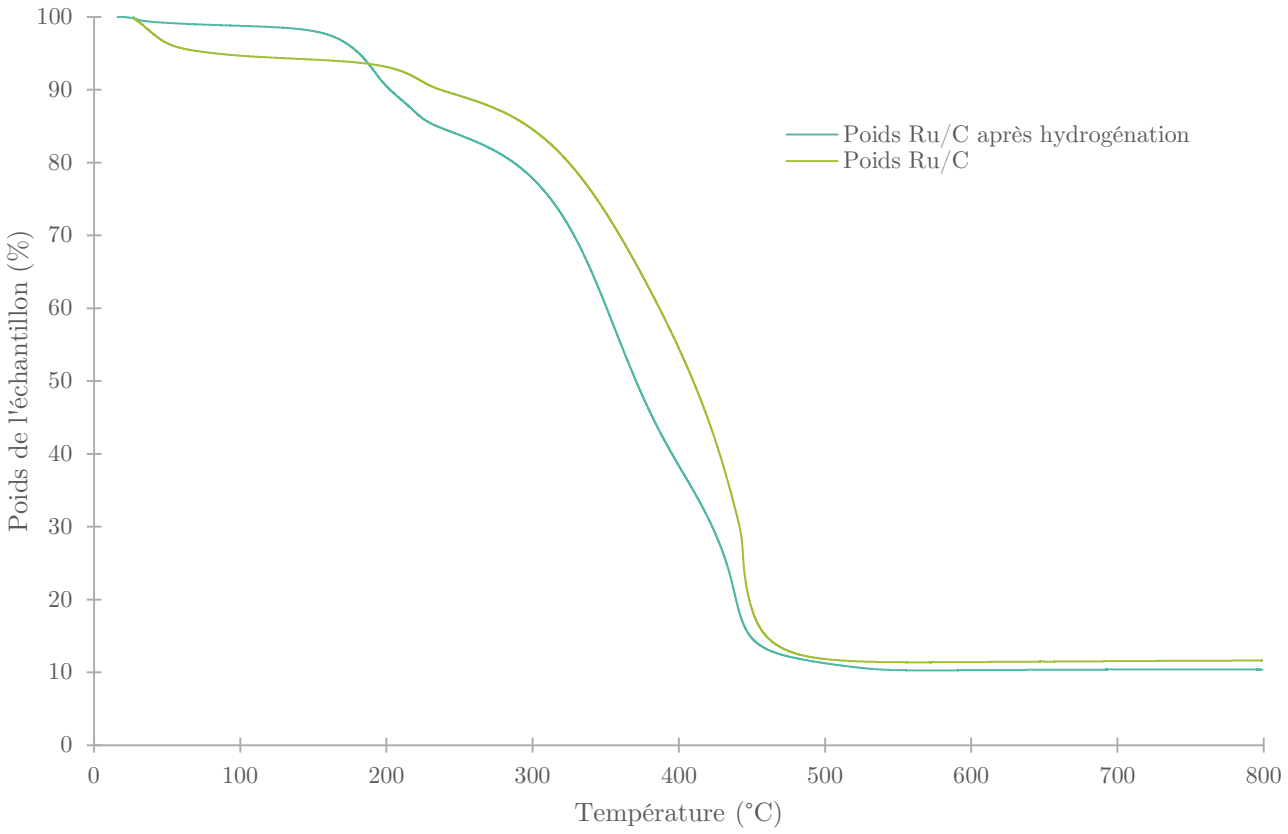


Figure 24 : Analyses thermogravimétriques du Ru/C avant et après réaction d'hydrogénation.

La comparaison des deux analyses ATG du Ru/C avant et après hydrogénation (Figure 24) permet de nous renseigner sur les éventuels composés absorbés par le catalyseur. Une première perte de masse due à l'évaporation de l'eau a lieu à partir 25 °C et se poursuit jusqu'à 100 °C est présente sur les deux échantillons.

Tableau 13 : Pertes de masses lors de l'analyse thermogravimétriques du Ru/C avant et après réaction d'hydrogénation.

Ru/C		***Ru/C après hydrogénation***	
Intervalle (°C)	**Perte masse (% du total)**	**Intervalle (°C)**	**Perte masse (% du total)**
[25 ; 140]	5,74	[25 ; 140]	1,65
[140 ; 250]	5,07	[140 ; 200]	7,86
[250 ; 400]	34,73	[200 ; 250]	6,70
[400 ; 800]	42,82	[250 ; 400]	45,45
		[400 ; 800]	27,96

Deux pertes de masses communes ont eu lieu à 220 °C et 440 °C (Tableau 13). Il est fort probable que la perte de masse commune à 220 °C soit due à un composé résiduel de la méthode de synthèse du catalyseur. La perte de masse aux alentours de 440 °C correspond à la combustion du support carboné du catalyseur, sur le catalyseur frais elle est majoritaire et l'observation ATD montre qu'elle est fortement exothermique.

Deux pertes de masses spécifiques au catalyseur après hydrogénations sont présentes à 190 °C et 350 °C. Cela peut correspondre à la combustion ou à la polymérisation de composés absorbé en surface du catalyseur, très probablement le furfural et l'AF pour la perte de masse aux alentours de 190 °C et leurs polymères aux alentours de 350 °C, ce qui confirme les observations déjà réalisées jusqu'alors. La perte de masse d'environ 28 % du total ayant lieu aux alentours de 350 °C nous montre bien que le Ru/C se charge en polymères de furfural ou d'AF.

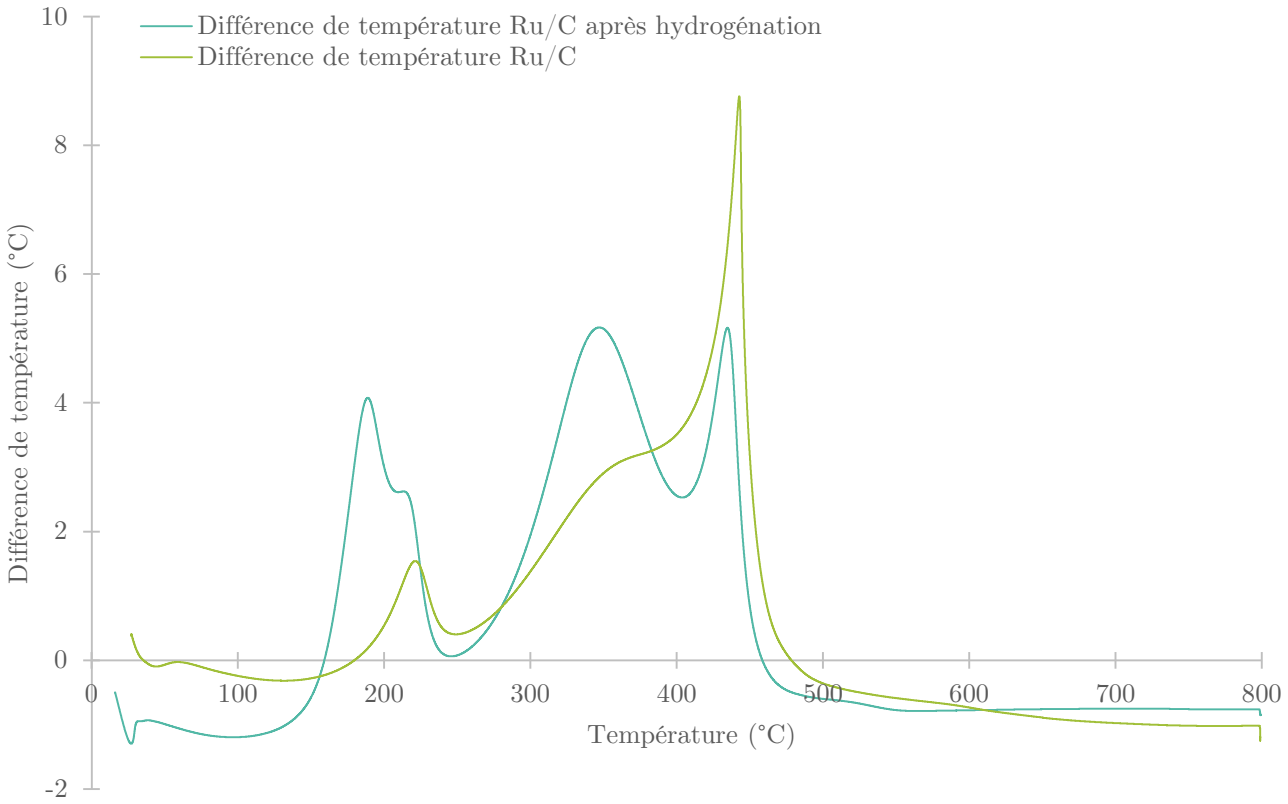
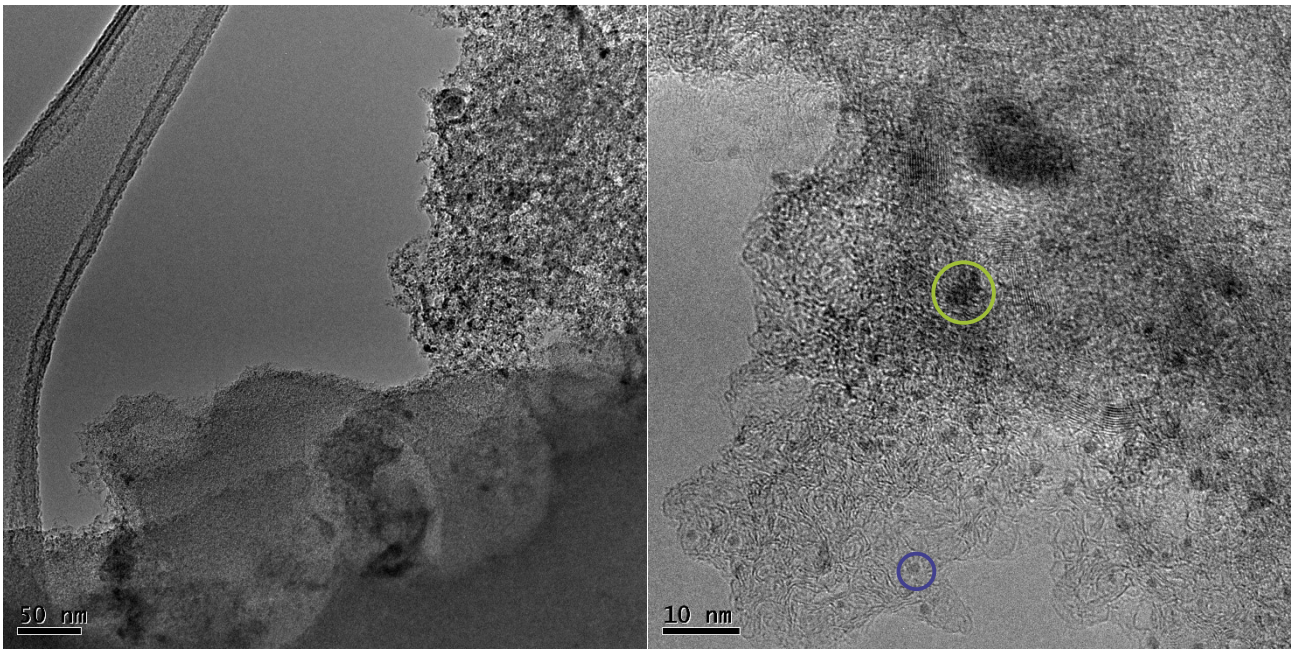


Figure 25 : Analyses thermique différentielle du Ru/C avant et après réaction d'hydrogénation.

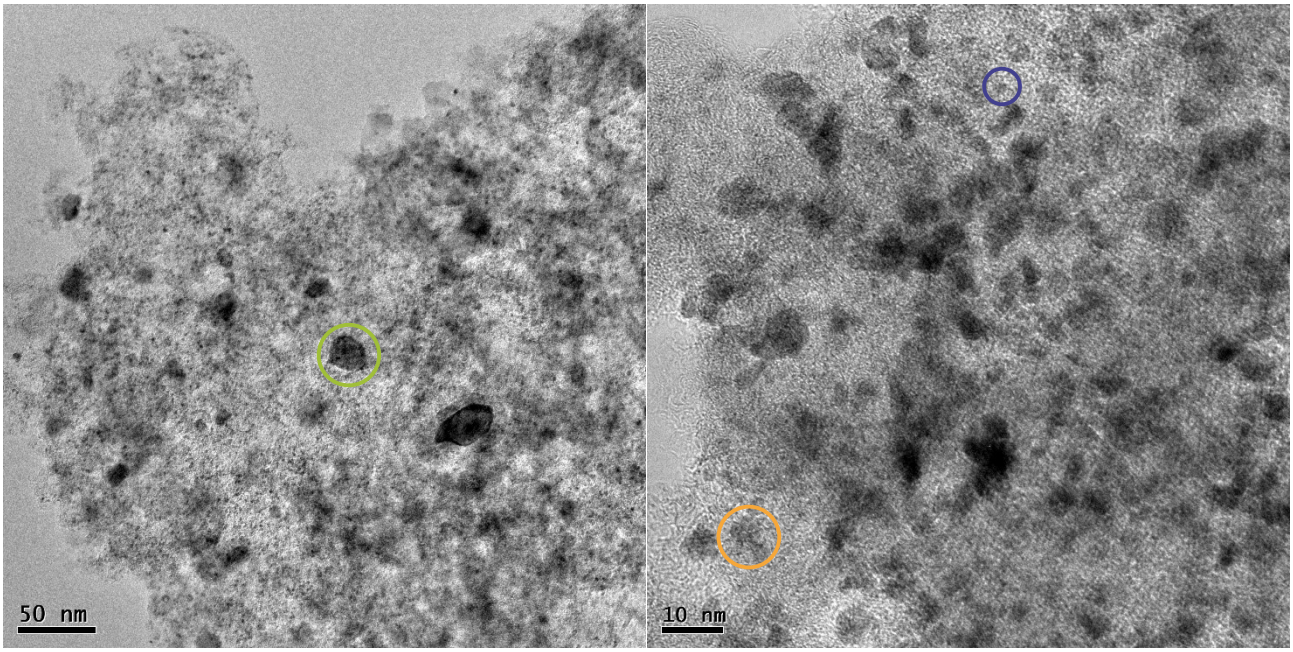
L'analyse ATD (Figure 25) nous confirme la désorption de l'eau et de l'éthanol restant sur le catalyseur traité par une différence de température négative, phénomènes endothermiques, observée entre 35 °C et 100 °C. Toutes les autres pertes de masses des deux échantillons sont exothermiques.

2.7.4 Microscopie électronique en transmission



Photographie 3 : Clichés MET du Ru/C avant réaction.

Avant réaction (Photographie 3, p105), le support de carbone se présente sous deux formes, une forme dense et une forme plus éparse. La phase métallique de ruthénium se présente sous forme de nanoparticules réparties sur les deux formes du support. Ces particules ont un diamètre variant de 0,7 nm à 2 nm. On observe rarement, sur cet échantillon, des agglomérats de fer, cobalt et molybdène.



Photographie 4 : Clichés MET du Ru/C après réaction d'hydrogénation.

Après hydrogénation (Photographie 4), les particules de ruthénium sont très dispersées mais certaines, très minoritaires, se sont agglomérées. Nous observons toujours des particules de fer. La taille des particules de ruthénium agglomérées varie entre 3 nm et 8 nm, cependant la taille moyenne des particules de ruthénium reste d'environ 2 nm. Cela confirme donc une légère agglomération des particules de ruthénium.

3 Hydrogénation du furfural en présence de Ru/Al_2O_3

3.1 Introduction

Après avoir étudié le Ru/C, nous avons voulu voir l'influence du support sur la réaction d'hydrogénation. Nous avons donc étudié plus en détail le Ru/Al_2O_3. L'objectif étant, de trouver un catalyseur plus sélectif et résistant mieux aux conditions réactionnelles que le Ru/C.

Comme pour le catalyseur Ru/C, un premier essai d'hydrogénation a été réalisé avec le Ru/Al_2O_3 en présence de n-butanol (120 °C, 2 h de réaction, 10 %mass. de furfural, 0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural, 50 bar d'H_2). Nous avons alors constaté que, les co-produits d'hydrogénation comme le furane, le tétrahydrofurane, le 2-méthylfurane ou le 2-méthyltétrahydrofurane détectés précédemment à l'état de trace en présence de Ru/C n'étaient plus détectés dans ce cas. Nous constatons également l'absence de formation d'acétal.

3.2 Réduction du catalyseur

Le catalyseur Ru/Al_2O_3 a été réduit selon la méthode décrite en partie Matériels et Méthodes. Deux essais d'hydrogénation du furfural ont alors été effectués dans les mêmes conditions (120 °C, 2 h de réaction, 10 %mass. de furfural dans l'éthanol, 0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural, 50 bar d'H_2), l'un avec du catalyseur sans traitement, l'autre avec un catalyseur réduit. Il s'avère qu'aucune différence significative de réactivité ou de sélectivité n'a pu être détectée, la conversion du furfural est de 37 % et le rendement en AF de 26 %, des traces de THFA sont également détectées. Dans la suite des essais, le catalyseur est donc utilisé sans traitement supplémentaire, sauf mention contraire.

3.3 Influence du volume du milieu réactionnel

Pour vérifier que la quantité de réactif et solvant n'ont pas d'influence, deux réactions ont été menées dans les mêmes conditions (120 °C, 3 h 20 min de réaction, 30 %mass. de furfural dans l'éthanol, 0,5 %mol.. de ruthénium relatif au furfural, 50 bar d'H_2). Les quantités de liquide et de catalyseur ont été divisées par deux dans un cas, ce qui augmente le volume mort au-dessus du mélange réactionnel. Après réaction, aucune variation significative de conversion ou de rendement ne semble indiquer que le volume mort impact l'issu de la réaction.

3.4 Influence de l'alcool

Tout comme pour le catalyseur Ru/C, une étude comparative entre l'utilisation de l'éthanol et du *n*-butanol a été réalisée avec le Ru/Al_2O_3. Les expériences ont eu lieu à 120 °C, à une teneur de 10 %mass. en furfural dans de l'alcool à une pression de 50 bar de dihydrogène avec une masse de catalyseur Ru/Al_2O_3 permettant d'atteindre 0,5 %mol. de ruthénium relativement au furfural (Figure 26).

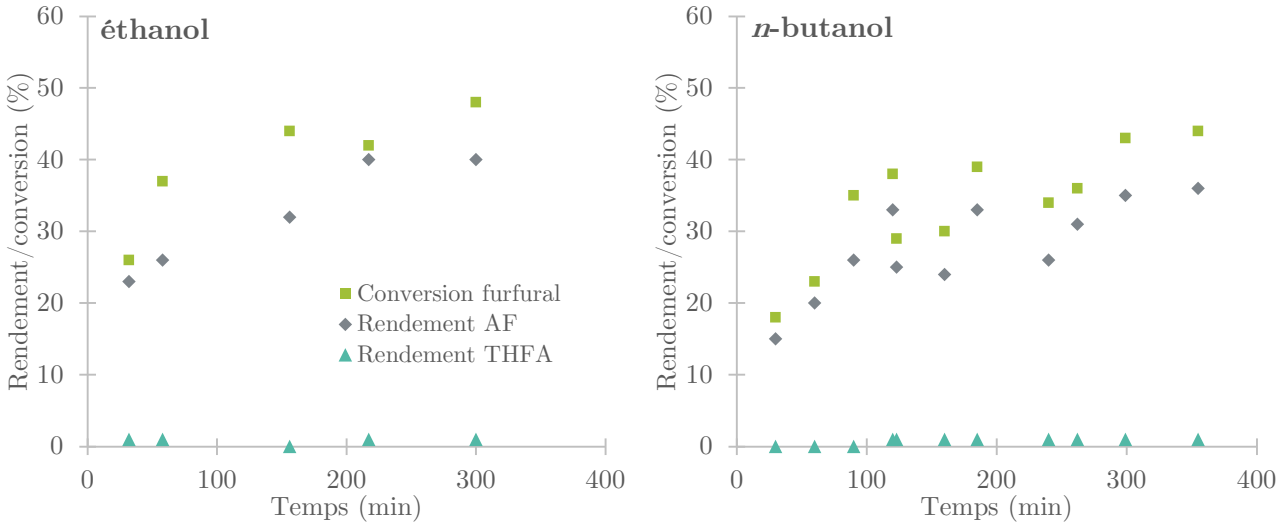


Figure 26 : Suivi cinétique de l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol et le n-butanol ; 10 %mass. furfural ; T = 120 °C ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/Al_2O_3 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Nous pouvons constater que l'évolution de la conversion du furfural croit rapidement dans les 50 premières minutes de réaction (Figure 26), jusqu'à atteindre 38 % dans l'éthanol et 23 % dans le n-butanol. Puis elle continue de croitre à un rythme plus modéré jusqu'à atteindre 48 % dans l'éthanol et 43 % dans le *n*-butanol après 300 min de réaction.

Le rendement en AF évolue de façon similaire, il est de 40 % dans l'éthanol et de 36 % dans le *n*-butanol après 300 min de réaction.

Les sélectivités dans l'éthanol ou dans le *n*-butanol dans ces conditions sont similaires. Dans l'éthanol et dans le *n*-butanol, la moyenne des sélectivités est de 82 % en AF. Nous ne pouvons donc pas relever d'impact significatif du solvant sur la sélectivité de la réaction d'hydrogénation du furfural en présence de Ru/Al_2O_3.

L'activité du Ru/Al_2O_3 est de $5{,}76.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans l'éthanol et de $4{,}77.10^{-6}$ $mol.s^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}$ dans le *n*-butanol. Nous pouvons donc conclure que seule l'activité du catalyseur est modifiée par le solvant utilisé. L'utilisation d'éthanol permet une formation plus rapide de l'AF par rapport à l'utilisation de *n*-butanol comme solvant.

Cependant, il est à noter que la sélectivité en AF n'est pas totale. Il y a donc une perte de furfural dans le bilan carbone. La différence entre la somme des rendements en AF et THFA et la conversion en furfural varie de 3 % à 7 %. Les incertitudes de mesure ou la conversion du furfural en produits non détectés par la méthode de chromatographie en phase gaz, sont probablement responsables de cet écart. Aucune coloration du milieu réactionnel ne permet la confirmation d'une perte par résinification.

3.5 Influence de la concentration en furfural

La concentration en furfural du milieu est un paramètre primordial. En effet, nous avons vu dans le chapitre Bibliographie que plus la température est élevée, plus le milieu est concentré en furfural et plus une quantité d'acide est présente, plus le furfural se résinifie. Afin de déterminer l'impact de la concentration en furfural sur son hydrogénation, plusieurs profils cinétiques ont été réalisés à différentes concentrations.

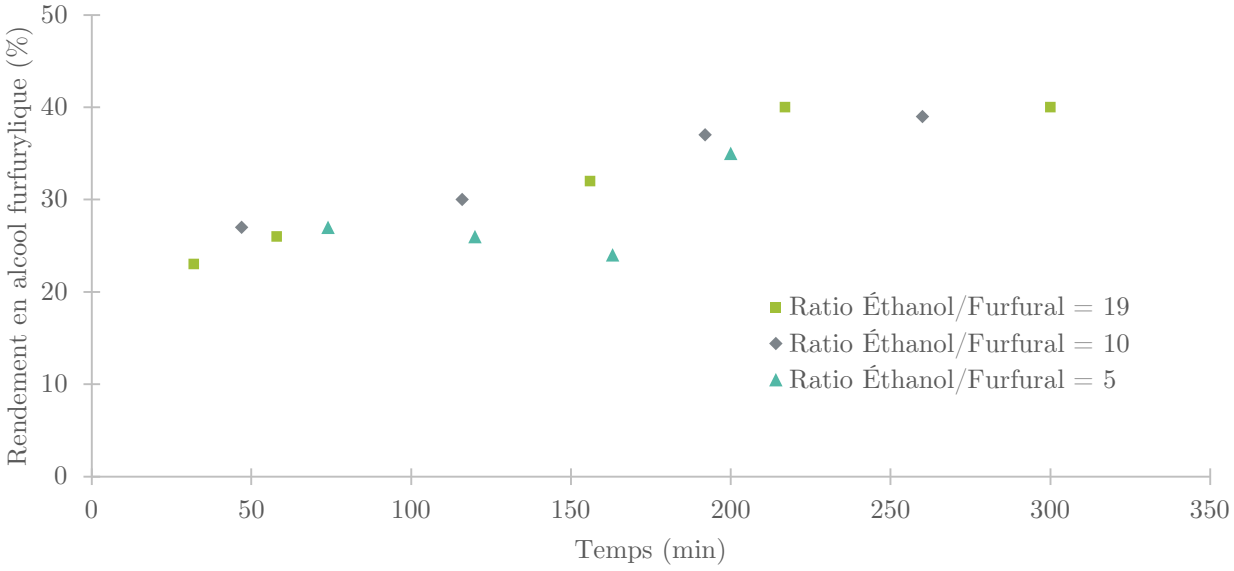


Figure 27 : Évolution du rendement en alcool furfurylique au cours du temps lors de l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol à différents rapports molaires éthanol/furfural ; T = 120 °C ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/Al_2O_3 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural.

Les rapports molaires éthanol/furfural étudiés sont de 19, 10 et 5. Ils correspondent respectivement à des solutions de taux massique en furfural de 9,9 %, 17,3 % et 29,4 %.

Quelle que soit la concentration en furfural, nous pouvons constater que les profils cinétiques sont équivalents (Figure 27). La réaction est très sélective (environ 82 % de sélectivité envers l'AF) et la majorité de l'AF est formé après 40 min de réaction.

Nous pouvons donc conclure qu'à 120 °C, 50 bar d'H_2 et avec une quantité de ruthénium de 0,5 %mol. relatif au furfural, la formation d'AF n'est pas influencée par la concentration en furfural. La conversion du furfural est équivalente dans tous les cas présentés et permet d'obtenir une sélectivité en AF d'environ 82 %.

3.6 Recyclage du catalyseur Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol

Le recyclage du catalyseur Ru/Al_2O_3 a été réalisé dans les mêmes conditions que le recyclage du catalyseur Ru/C.

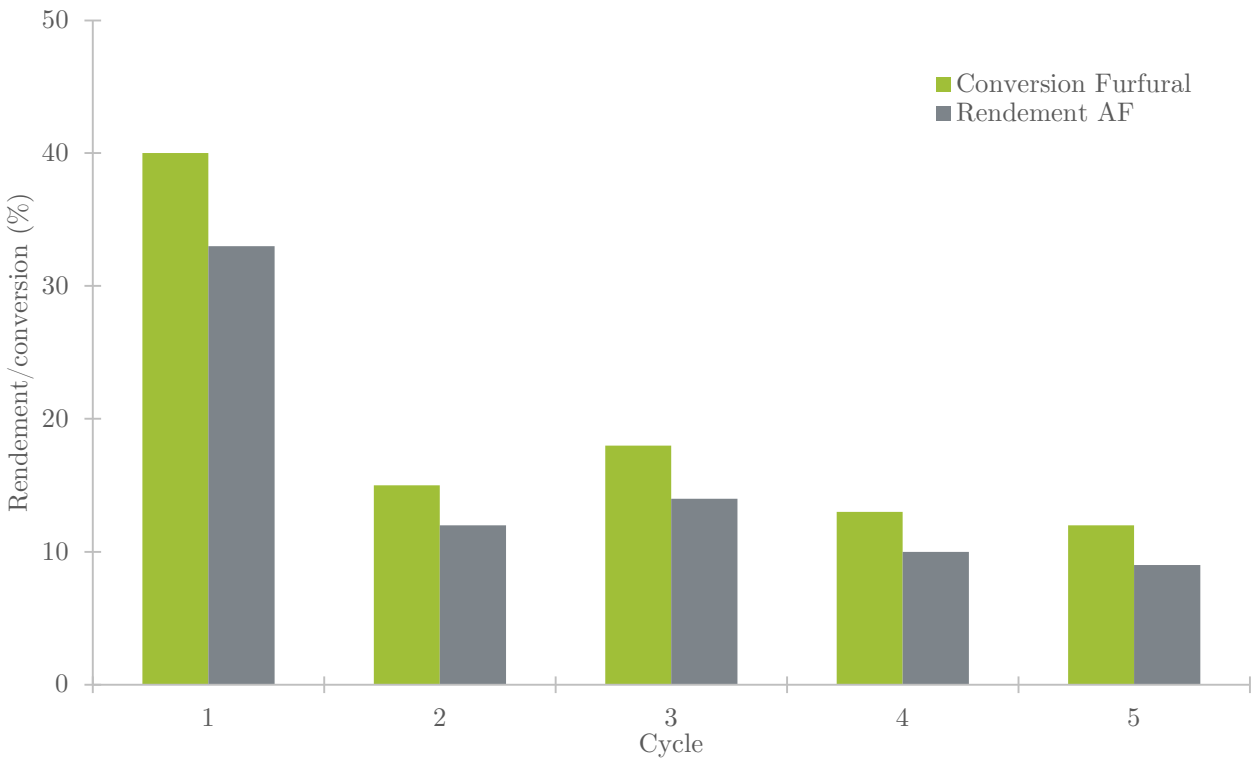


Figure 28 : Conversion du furfural et rendements en alcool furfurylique à la suite des recyclages du Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol ; 17 %mass. furfural ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/Al_2O_3 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural lors de la 1ère réaction ; t = 2 h à chaque recyclage.

Nous pouvons constater que l'activité du catalyseur chute après le 1er cycle (Figure 28), par la suite, la conversion semble relativement stable et diminue peu, 15 % de conversion pour le 2ème cycle jusqu'à 12 % au 5ème cycle.

Le rendement en AF suit cette évolution, variant de 33 % après la 1ère réaction jusqu'à 9 % pour le 5ème cycle. Cependant, la baisse principale est observée après le 1er cycle, on observe une différence de rendement d'environ 20 % entre le 1er cycle et le 2ème cycle, contre des différences de 1 % à 4 % de rendement les cycles suivants.

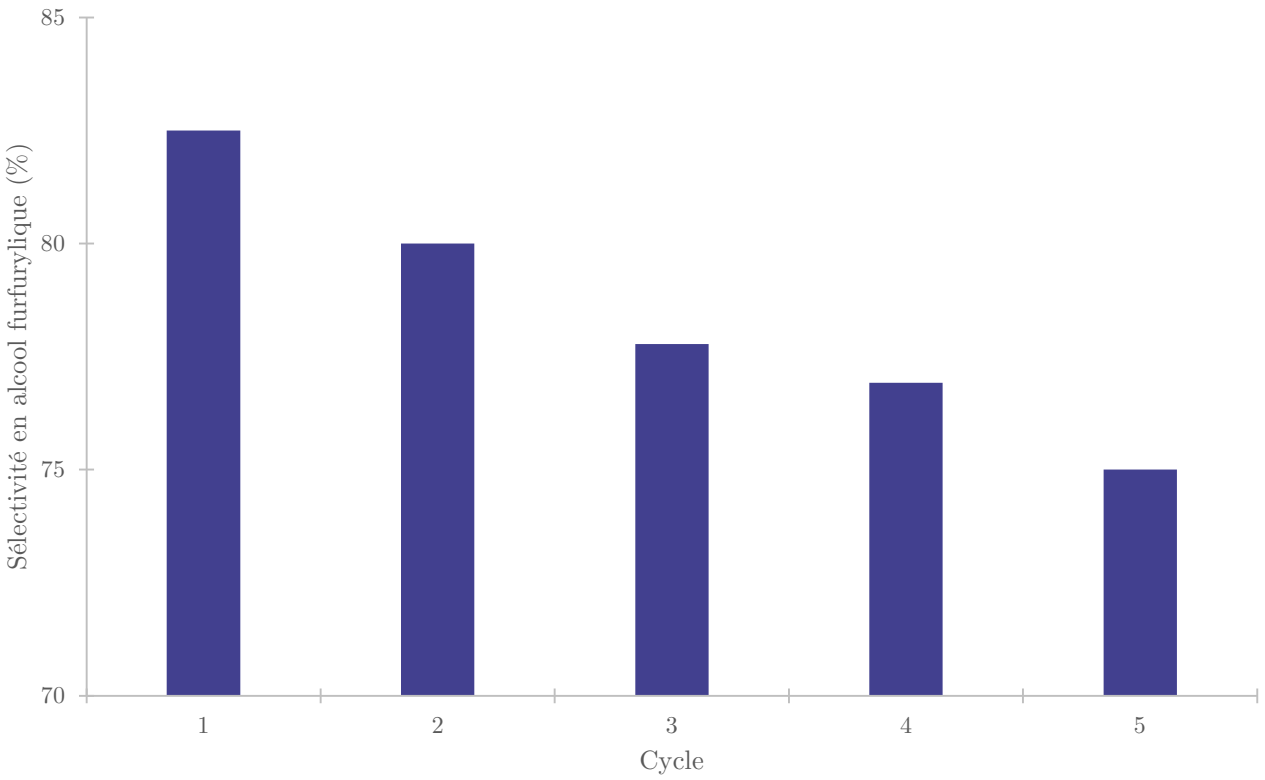


Figure 29 : Sélectivité en alcool furfurylique à la suite des recyclages du Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol ; 17 %mass. furfural ; P = 50 bar d'H_2 ; Ru/Al_2O_3 0,5 %mol. de Ru relatif au furfural lors de la 1ère réaction ; t = 2 h à chaque recyclage.

La sélectivité envers AF diminue régulièrement de 83 % lors du 1er cycle jusqu'à 75 % au 5ème cycle (Figure 29). La moyenne sur tous les cycles de la sélectivité en AF est de 78 %. Cependant, aucun autre pic que celui du furfural et de l'AF n'est détecté sur les chromatogrammes.

Photographie 5 : Catalyseur Ru/Al_2O_3 commercial (A) et après un cycle d'hydrogénation (B).

Nous pouvons constater que le catalyseur se décolore régulièrement à chaque recyclage (Photographie 5), il est fort probable que le ruthénium présent à la surface se lixivie et se retrouve dispersé dans la solution, ce qui expliquerait cette baisse d'activité.

3.7 Analyses du catalyseur Ru/Al_2O_3

Tout comme pour le Ru/C, une quantité de Ru/Al_2O_3 après une réaction d'hydrogénation (10 %mass. de furfural dans l'éthanol à 120 °C, 50 bar de dihydrogène pendant 2 h) a été récupérée. Le catalyseur solide a ensuite été lavé avec de l'éthanol puis séché sous vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de sa masse.

3.7.1 Spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif

Tout comme pour le Ru/C, l'analyse ICP nous a permis de déterminer la quantité de ruthénium métal présent dans le Ru/Al_2O_3 avant et après réaction d'hydrogénation.

Le taux de ruthénium du Ru/Al_2O_3 avant réaction est de 4,3 %mass., néanmoins, près de 56 % du ruthénium est perdu après la première réaction d'hydrogénation. Le taux massique de ruthénium est alors de 1,9 %. Cela est cohérent avec la perte d'activité observée précédemment.

3.7.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller

Des analyses BET sur le catalyseur Ru/Al_2O_3, avant et après une utilisation en tant que catalyseur d'hydrogénation, nous ont permis d'en déterminer les caractéristiques suivantes :

Tableau 14 : Résumer des données obtenues par analyse BET du Ru/Al_2O_3.

	Ru/Al_2O_3	**Ru/Al_2O_3 après hydrogénation**
BET surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	144,37	128,1
BJH volume pores ($cm^3.g^{-1}$)	0,605	0,580
BJH diamètre moyen pores (nm)	15,58	17,84

Après un cycle d'hydrogénation, la surface spécifique du Ru/Al_2O_3 chute de 11,3 % (passant de 144,37 $m^2.g^{-1}$ à 128,1 $m^2.g^{-1}$). Il semble donc que la structure du Ru/Al_2O_3 résiste mieux aux conditions expérimentales que le Ru/C (qui a perdu 64,5 % de sa surface spécifique dans ces conditions). Cela est corrélé avec l'évolution du volume des pores, qui diminue de 4 % pour le Ru/Al_2O_3 (passant de 0,605 $cm^3.g^{-1}$ à 0,580 $cm^3.g^{-1}$). Ces observations coïncident avec la perte d'activité après le premier recyclage et la lixiviation du ruthénium métal constaté par analyse ICP.

3.7.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

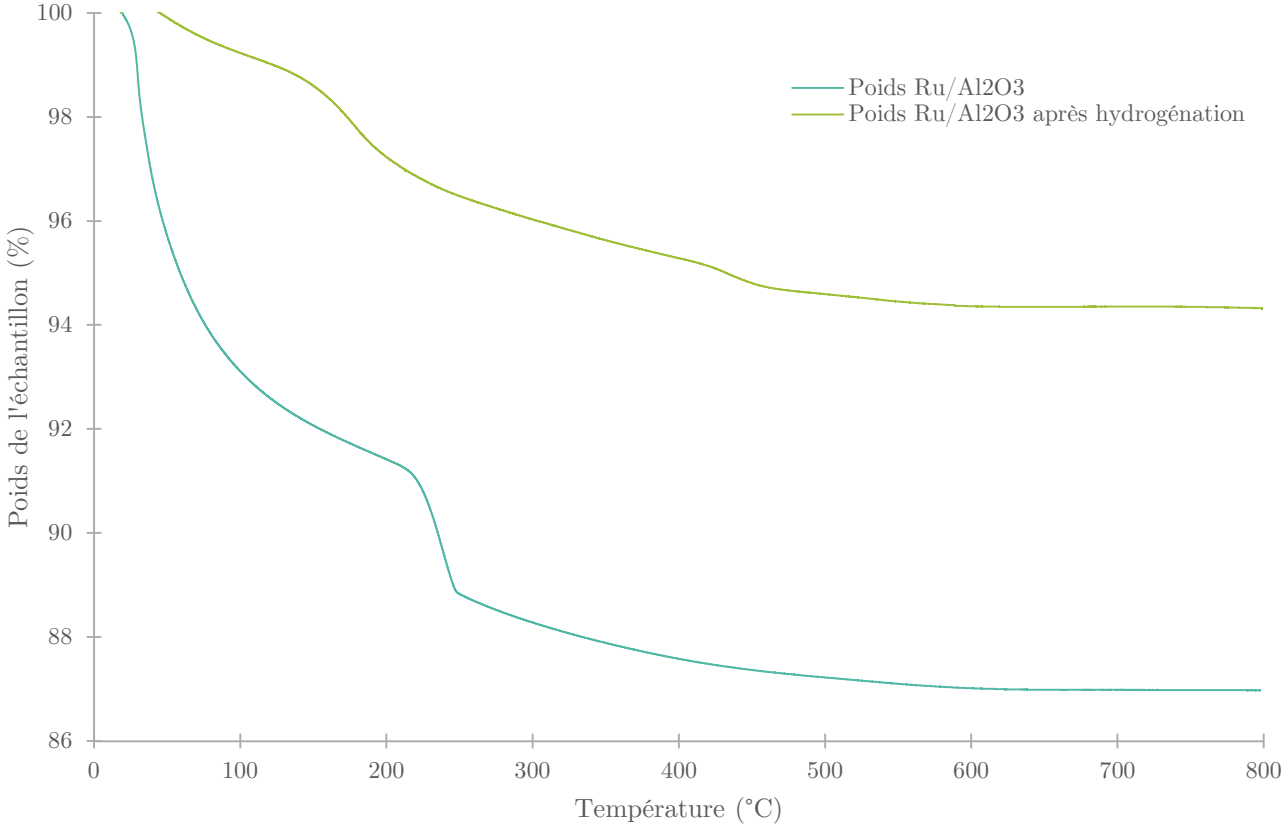


Figure 30 : Analyses thermogravimétriques du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction d'hydrogénation.

Nous pouvons constater une perte de masse d'hydratation entre 25 °C et 100 °C sur les deux échantillons de Ru/Al_2O_3 (Tableau 15). Elle est nettement plus importante (8,58 % contre 0,77 %) avec le catalyseur frais, car celui-ci n'a pas été séché sous vide.

Tableau 15 : Pertes de masses lors de l'analyse thermogravimétriques du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction d'hydrogénation.

Ru/Al_2O_3		***Ru/Al_2O_3 après hydrogénation***	
Intervalle (°C)	**Perte masse (% du total)**	**Intervalle (°C)**	**Perte masse (% du total)**
[25 ; 200]	8,58	[25 ; 100]	0,77
[200 ; 300]	3,14	[100 ; 400]	3,95
[300 ; 800]	1,30	[400 ; 500]	0,69
		[500 ; 800]	0,28

Une perte de masse, endothermique, à 220 °C nous indique que des résidus de la synthèse de Ru/Al_2O_3 sont encore présents et sont désorbés à cette température. Cette perte de masse n'est pas présente sur le catalyseur une fois utilisé.

Tout comme pour le Ru/C, une perte de masse à 190 °C est présente sur le catalyseur Ru/Al_2O_3 utilisé. Cela confirme l'hypothèse que du furfural ou de l'AF restent adsorbés sur le catalyseur. Une très faible masse, 0,69 % du total, est perdue à 420 °C, cela correspond probablement à la combustion des polymères absorbés sur le catalyseur.

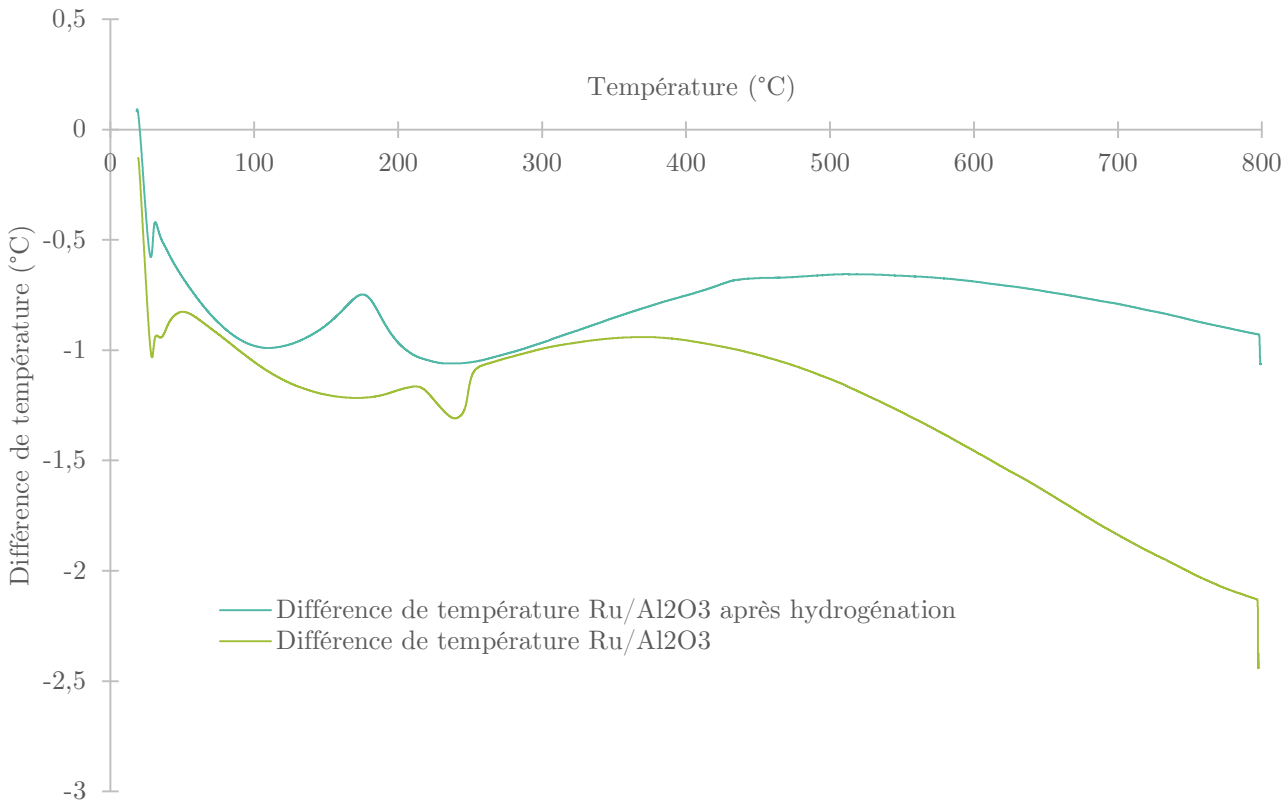
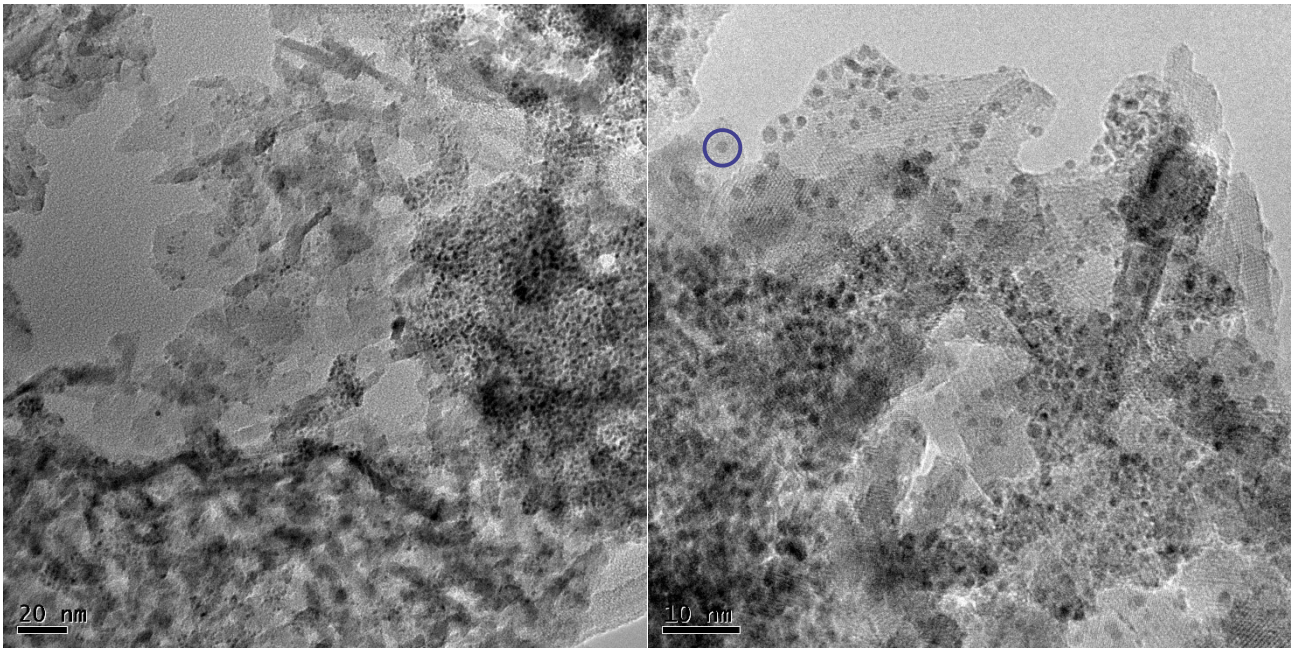


Figure 31 : Analyses thermique différentielle du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction d'hydrogénation.

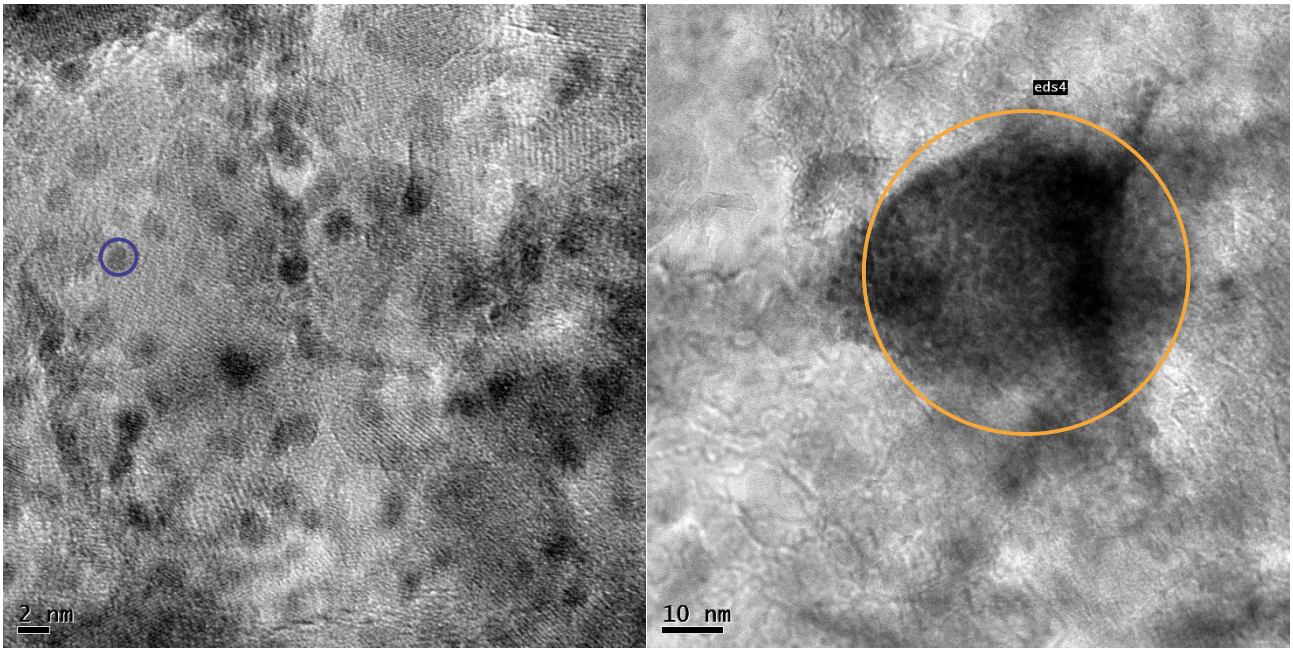
Nous pouvons remarquer les phénomènes de désorption de l'eau et de l'éthanol grâce à leur effet endothermique (Figure 31). Les pics à 190 °C et 420 °C sont exothermiques et correspondent, tout comme pour le Ru/C à la combustion du furfural et AF adsorbé par le catalyseur.

3.7.4 Microscopie électronique en transmission



Photographie 6 : Clichés MET du Ru/Al_2O_3 avant réaction.

Avant réaction (Photographie 6), le support se présente sous forme de plaquettes, typique d'une alumine. La phase métallique de ruthénium se présente sous la forme de nanoparticules réparties sur tout le support, de diamètre compris entre 0,7 nm et 2 nm. Aucune autre observation n'est à signaler.



Photographie 7 : Clichés MET du Ru/Al_2O_3 après réaction d'hydrogénation.

Après réaction (Photographie 7), nous observons des particules de ruthénium dont la taille est d'environ 2 nm. Nous notons également la présence de phosphore, détecté avec du ruthénium sur des particules de 10 nm. Il existe des phases mixtes qui rendent parfois les images difficiles à réaliser car la structure de l'alumine s'effondre sous le faisceau.

Il semble donc que, à la suite de la réaction, des particules de ruthénium se soient agglomérées. De plus, du phosphore, potentiellement présent dans la matrice de l'alumine a été libéré et favorise l'agglomération du ruthénium.

4 Conclusion

L'hydrogénation du furfural dans les alcools primaires comme le méthanol, l'éthanol, le *n*-butanol ou encore le *n*-octanol en présence de Ru/C ou Ru/Al_2O_3 ne donne pas lieu à la seule formation d'AF.

En effet, nous avons pu constater que l'hydrogénation de l'AF en THFA, est consécutive à celle du furfural quand celui-ci n'était plus présent en assez grande quantité.

Les supports carbone et alumine étudiés montrent de nettes différences. D'une part, l'utilisation de Ru/C nous permet de former les acétals, ce qui n'est pas le cas en présence de Ru/Al_2O_3. De plus, l'activité du Ru/Al_2O_3 est stable après une première utilisation en tant que catalyseur, même si son activité est plus faible que celle du Ru/C. Les recyclages successifs du Ru/C nous permettent de constater que son activité décroit régulièrement à chaque recyclage. Si nous voulons maximiser la formation d'AF, il est donc préférable d'utiliser le Ru/Al_2O_3 dans notre cas.

Nos conditions réactionnelles, en présence de Ru/C, amène à la formation d'acétals issus du furfural et de l'alcool utilisé en tant que solvant. Ces acétals ont été isolés et leur hydrogénation étudiée car leur formation sera inéducable en présence d'un catalyseur acide, ce qui sera le cas en réaction one-pot.

Il semblerait qu'une compétition à l'adsorption, entre le furfural, l'AF et l'acétal, en surface du catalyseur d'hydrogénation, soit l'hypothèse la plus vraisemblable quant à la stabilité des acétals dans le milieu. Néanmoins, il est possible de les hydrogéner quand leur présence face à d'autres composés adsorbés devient majoritaire.

Les réactions possibles, lors de l'hydrogénation du furfural dans nos conditions réactionnelles, sont les suivantes :

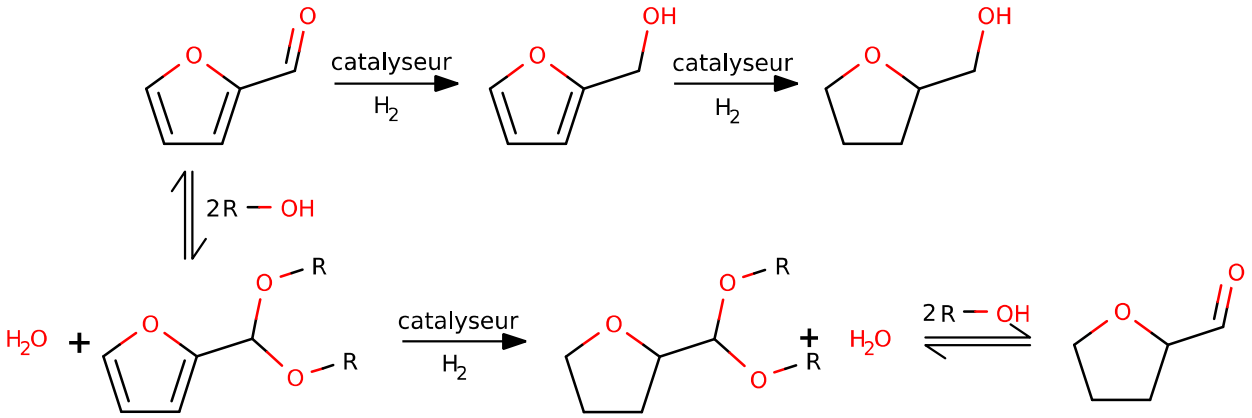


Schéma 40 : Schéma global des principales réactions pouvant avoir lieu lors de l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C ou Ru/Al_2O_3 dans un alcool primaire.

Chapitre II : Alcoolyse de l'alcool furfurylique

"There is still a lot to learn and there is always great stuff out there.
Even mistakes can be wonderful."

Robin Williams

1 Butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de triflate de bismuth

1.1 Introduction

Comme nous l'avons vu en partie Bibliographie, l'alcoolyse de l'AF est une réaction entre l'AF et un alcool. Cette réaction est la réaction consécutive à l'hydrogénation du furfural dans notre réaction one-pot de conversion du furfural en AL. Nous avons étudié cette réaction en présence de *n*-butanol.

Les travaux de Chappaz et *al.*[184] ont montré l'efficacité de l'utilisation du triflate de bismuth ($Bi(OTf)_3$) en tant que catalyseur pour cette réaction. Bien qu'il soit possible de recycler le milieu réactionnel, les quantités de catalyseur engagées dans cette réaction font que le milieu est totalement homogène avant la réaction (température ambiante). Bien qu'il soit possible de récupérer ce catalyseur, il n'est donc pas possible le soustraire du milieu par filtration, ce qui serait un net avantage au niveau industriel.

L'intermédiaire majoritairement détecté et quantifié dans cette étude est le 2-(butoxyméthyl)furane (BFE). Il est formé à partir de *n*-butanol et d'AF. Il se recombine ensuite avec l'eau formée à la première étape pour donner du BL (Schéma 41).

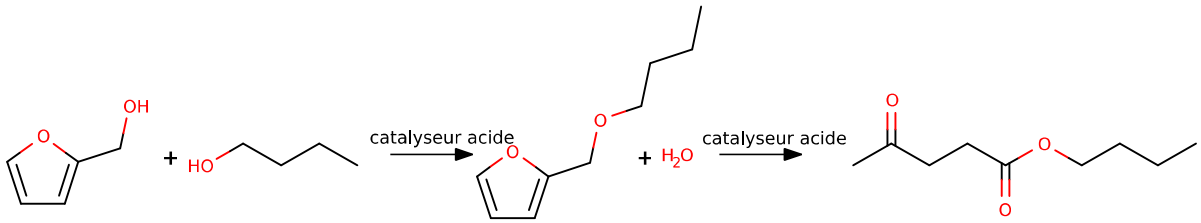


Schéma 41 : Schéma réactionnel de la formation de butyl lévulinate à partir d'alcool furfurylique et de n-butanol.

Les conditions réactionnelles standard de ce chapitre sont : une température de 120 °C, une concentration en AF de 10 %mass. et une quantité de 1 %mol. de catalyseur relatif à l'AF. Ces paramètres réactionnels ont permis à Chappaz et *al.*[184] d'obtenir un rendement optimum en BL. Notre objectif étant la conversion du furfural en AL en milieu concentré, il est préférable de travailler à une concentration de 10 %mass. de furfural afin de sélectionner les meilleurs catalyseurs en termes de sélectivité pour la réaction one-pot.

1.2 Essai préliminaire

Afin d'appréhender la réaction de butanolyse de l'AF, un suivi cinétique de la conversion de l'AF et de la production de BFE et de BL a été effectué. En plus de nos conditions réactionnelles standards, nous avons ajouté une quantité de 1 %mol. d'eau relatif à l'AF à notre milieu réactionnel. Le montage utilisé pour cette réaction est décrit en partie Matériels et Méthodes.

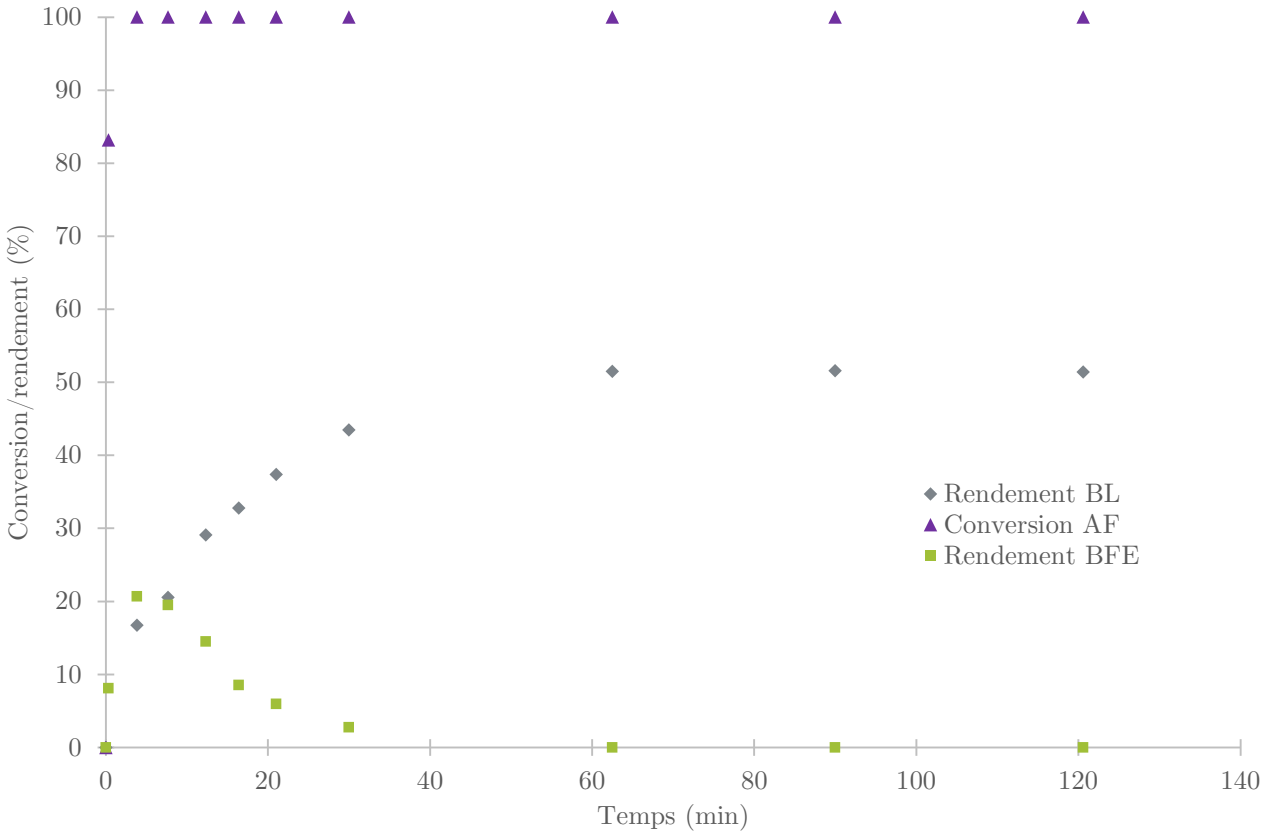


Figure 32 : Suivi cinétique de la conversion d'alcool furfurylique (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique); T = 117 °C; sous atmosphère d'azote.

Nous pouvons constater que l'AF est très rapidement converti (Figure 32). Après 0,3 min, la conversion est de 83 % et elle est totale à partir de 3,8 min. Le BFE est formé plus lentement, il s'accumule progressivement jusqu'à un rendement maximum de 21 % après 3,8 min puis est consommé plus rapidement qu'il n'est produit pour atteindre un rendement nul après 62,5 min Le rendement en BL croit constamment jusqu'à un maximum de 51 %. La différence finale entre la conversion de l'AF et le rendement en BL correspond à la formation de polymères issus de l'AF. Comme nous l'avons vu en partie Bibliographie, les oligomères de degrés de polymérisation faibles colorent le milieu réactionnel en marron et ceux de degré de polymérisation plus élevé sont présents sous forme de solides marrons/noirs. La solution se colore rapidement, quelques secondes après l'ajout de l'AF dans le milieu, ce qui indique que la polymérisation de l'AF a lieu instantanément. Ces observations concordent avec les résultats obtenus par Chappaz et *al.*.

Il est à noter que le degré de polymérisation des polymères formés par dégradation de l'AF dans la réaction d'alcoolyse n'est pas forcément corrélé à la quantité d'AF perdue par dégradation. Nous n'avons pas effectué d'analyse sur les polymères formés, permettant de déterminer l'évolution de ces composés.

1.3 Modélisation de la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de triflate de bismuth

Afin d'étudier l'influence des différents paramètres sur la réaction d'alcoolyse dans le *n*-butanol, nous avons créé un modèle cinétique simple permettant d'évaluer la valeur de constantes cinétiques, utilisées par la suite pour comparer les expériences entre elles.

L'AF réagit rapidement et se dégrade dans nos conditions expérimentales. À contrario, le BFE n'est pas formé aussi rapidement. Quand le rendement final en BL est atteint, nous pouvons constater que seuls du BL et des polymères ont été formés. Après 2 h de réaction, nous obtenons un rendement en BL de 51 %, la conversion de l'AF étant totale, nous pouvons considérer avoir obtenu un rendement en polymères de 49 %.

Si nous faisons l'hypothèse que la polymérisation de l'AF est instantanée (elle est totale après 3,8 min de réaction) et que nous effectuons un bilan molaire sur tous les points de mesure de la cinétique précédente, nous constatons une perte dans notre bilan de matière. Cela pourrait correspondre à un produit intermédiaire.

Pour mettre en place notre modèle, nous ferons donc l'hypothèse que l'AF est converti instantanément (conversion totale à t = 0 s) en polymère et en un composé intermédiaire hypothétique noté 'Composé X'. Nous pouvons alors tracer de nouveau la cinétique précédente :

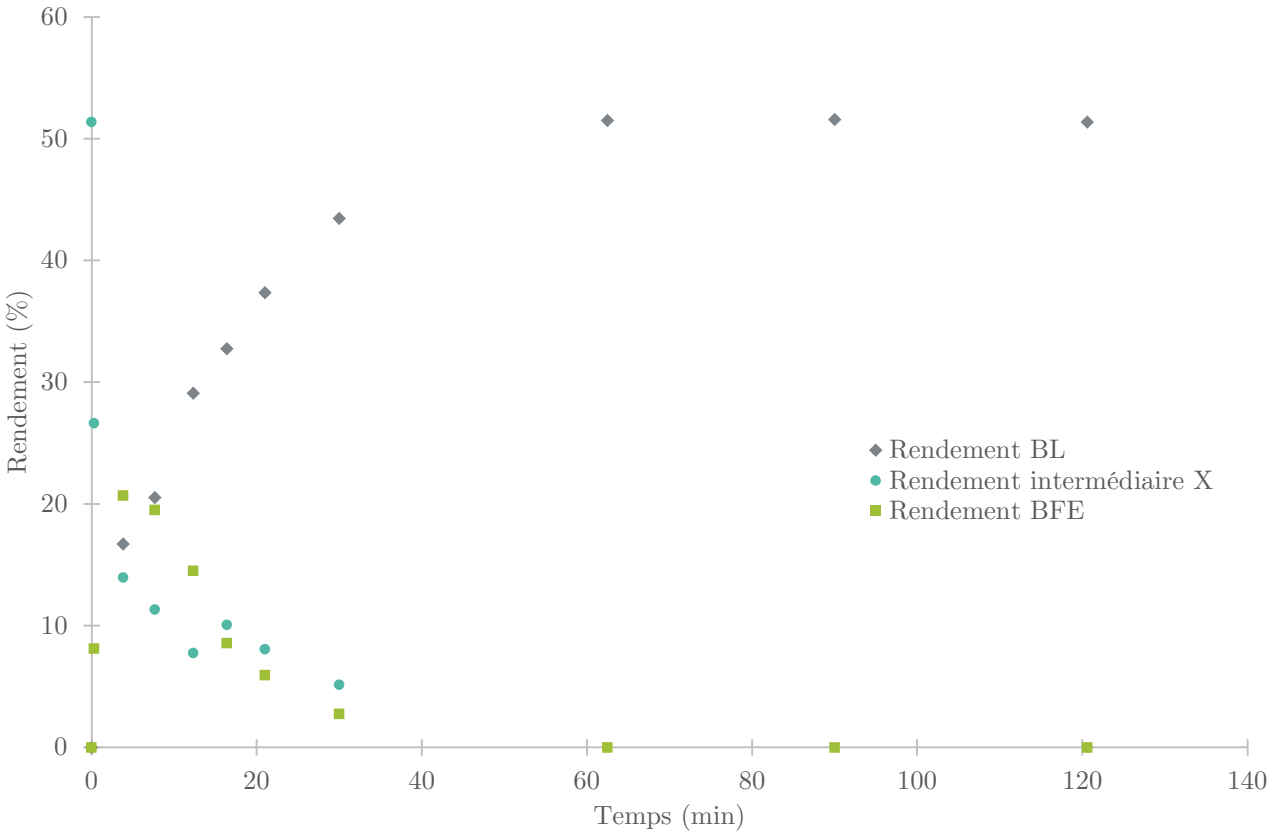


Figure 33 : Suivi cinétique de la conversion d'alcool furfurylique (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique); T = 117 °C; sous atmosphère d'azote où l'alcool furfurylique est remplacé par un intermédiaire X dont le rendement est calculé.

Nous obtenons ce qui s'apparente à la conversion de notre composé X en BFE puis en BL (Figure 33, p123). À la suite de cette observation, nous allons construire notre modèle sur la base d'une succession de deux réactions d'ordre 1, la conversion du composé X en BFE, puis du BFE en BL.

1.3.1 Méthode de résolution du système d'équation non linéaire

Pour déterminer les valeurs des différentes constantes de vitesse de notre modèle cinétique, nous avons utilisé la méthode *G.R.G* non linéaire, présente dans le solveur du programme Excel (version 2106 (build 14131.20278 Office)). La somme des différences (en valeur absolue) entre les quantités de matières déterminés par le modèle et mesurées dans le milieu est notre fonction objective. Dans le cas d'un modèle idéal, cette fonction est nulle, c'est l'objectif que nous avons défini. Les variables sont les vitesses de réaction des différentes étapes. Leur contrainte principale est qu'elles ne peuvent pas être négatives.

Dans l'expression de notre fonction objective si dessous ($f_{obj.}$), i est le type de composé (variant selon les modèles étudiés, comportant j composés) et h les différents points expérimentaux relevés (variant selon les expériences, comportant p mesures expérimentales).

Pour notre modèle, l'objectif est alors d'atteindre :

$$f_{obj.}(i,h,t) = \sum_{h=1}^{p}\sum_{i=1}^{j}\left|n_{i_{théorique}}(t_h) - n_{i_{mesuré}}(t_h)\right| = 0$$

Plus la valeur de la fonction $f_{obj.}$ est proche de zéro, plus notre modèle sera considéré comme concordant avec l'expérience et représentatif de celle-ci. Afin de comparer les modèles entres eux, le rapport de la valeur de la fonction objective sur la quantité initiale expérimentale d'AF sera calculé. Ce rapport, noté $r_{adi.}$ est adimensionnel :

$$r_{adi.} = \frac{f_{obj}(i,h,t)}{n_{AF}(t_0)}$$

À l'instant initial (t = 0), seul de l'AF est présent. Dans les modèles étudiés, la quantité de matière d'AF est considérée égale à la quantité d'AF ajoutée en début d'expérience.

1.3.2 Expression du système d'équation du modèle cinétique

Dans la suite de ce chapitre, les quantités de matière d'un composé Z seront notés n_Z, elles dépendent implicitement du temps, sauf à $t = 0\ s$ et $t \to +\infty$ où elles seront respectivement notées n_{Z_0} et n_{Z_f} et considérées constantes. Les paramètres comme la température et la pression sont constants et le milieu est considéré isotrope et homogène.

Considérons 3 composés : X (notre composé inconnu) ; B (BFE) et C (BL).

Posons l'ensemble d'hypothèses suivantes :

- X se converti uniquement en B par une réaction d'ordre 1 et de vitesse apparente k_1
- B se converti uniquement en C par une réaction d'ordre 1 et de vitesse apparente k_2
- Il n'y a pas de B ou de C à $t = 0\ s$

$$n_{B_0} = 0 \text{ et } n_{C_0} = 0$$

- L'AF est instantanément convertie en X et en polymères, ce qui signifie qu'après un temps suffisamment long, nous n'avons que des polymères et du BL dans le milieu. Donc la totalité du composé X de départ est converti en BL :

$$n_{X_0} = n_{C_f}$$

Pour nos modèles cinétiques, la quantité de BL (n_{C_f}) est déterminée expérimentalement.

Le schéma réactionnel de ce modèle, d'après ces hypothèses, est le suivant :

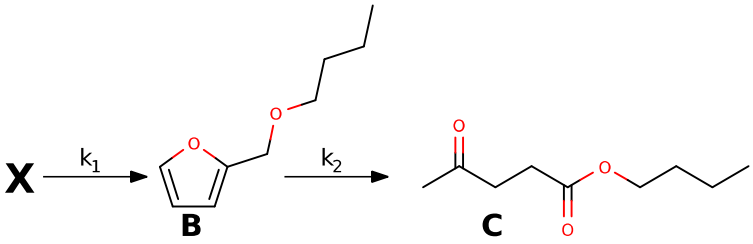


Schéma 42 : Schéma réactionnel du modèle I.

En utilisant l'expression générale des vitesses de réaction d'ordre 1 à nos composés et grâce à un bilan matière, nous obtenons le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn_X}{dt} = -k_1.n_X & \text{(I.1)} \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_X - k_2.n_B & \text{(I.2)} \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_B & \text{(I.3)} \\ n_{X_0} = n_X + n_B + n_C & \text{(I.4)} \end{cases}$$

Le détail de la résolution de ce système d'équations différentielles est présent en annexe.

1.3.3 Application du modèle cinétique

Une fois le système d'équations différentielles résolu, nous obtenons les expressions des quantités de matière suivantes :

$$\begin{cases} n_X = n_{X_0}.e^{-k_1.t} & \text{(I.1.3)} \\ n_B = \frac{k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1.t} - e^{-k_2.t}\right) & \text{(I.2.1)} \\ n_C = n_{X_0} - n_X - n_B & \text{(I.4.1)} \end{cases}$$

Nous pouvons appliquer ce modèle à l'expérience précédente, les constantes k_1 et k_2 sont déterminées en minimisant la différence entre la quantité de matière du modèle et les valeurs expérimentales grâce à la méthode de Newton-Raphson.

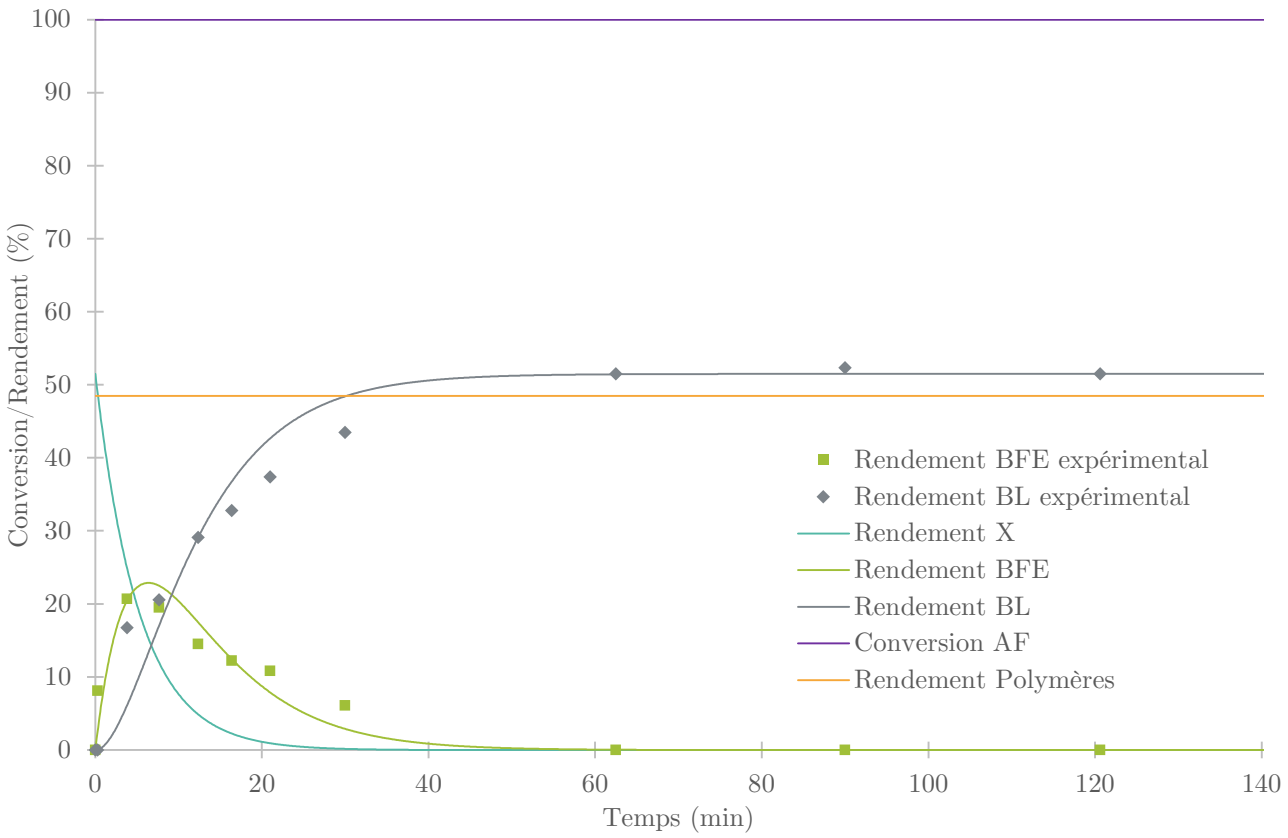


Figure 34 : Évolution des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et représentation du modèle cinétique correspondant.

Dans ce cas (Figure 34), nous obtenons $k_1 = 3{,}18.10^{-3}$ mol.s^{-1} et $k_2 = 2{,}12.10^{-3}$ mol.s^{-1}. Nous allons pouvoir appliquer ce modèle à d'autres suivis cinétiques pour comparer les effets de différents paramètres réactionnels. Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique I dans ce cas est de 0,47 pour 11 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont le BFE et le BL.

1.4 Influence de la température sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

La température a un impact sur les cinétiques des réactions chimiques, d'autant plus quand elle amplifie des réactions de dégradation comme celles impactant l'AF. Cette étude va nous permettre de comprendre qu'elle température est la plus adéquate. Nous avons précédemment réalisé ce suivi cinétique à la température d'ébullition du *n*-butanol à pression atmosphérique, soit 117 °C, nous avons également effectué cette réaction à 100° :

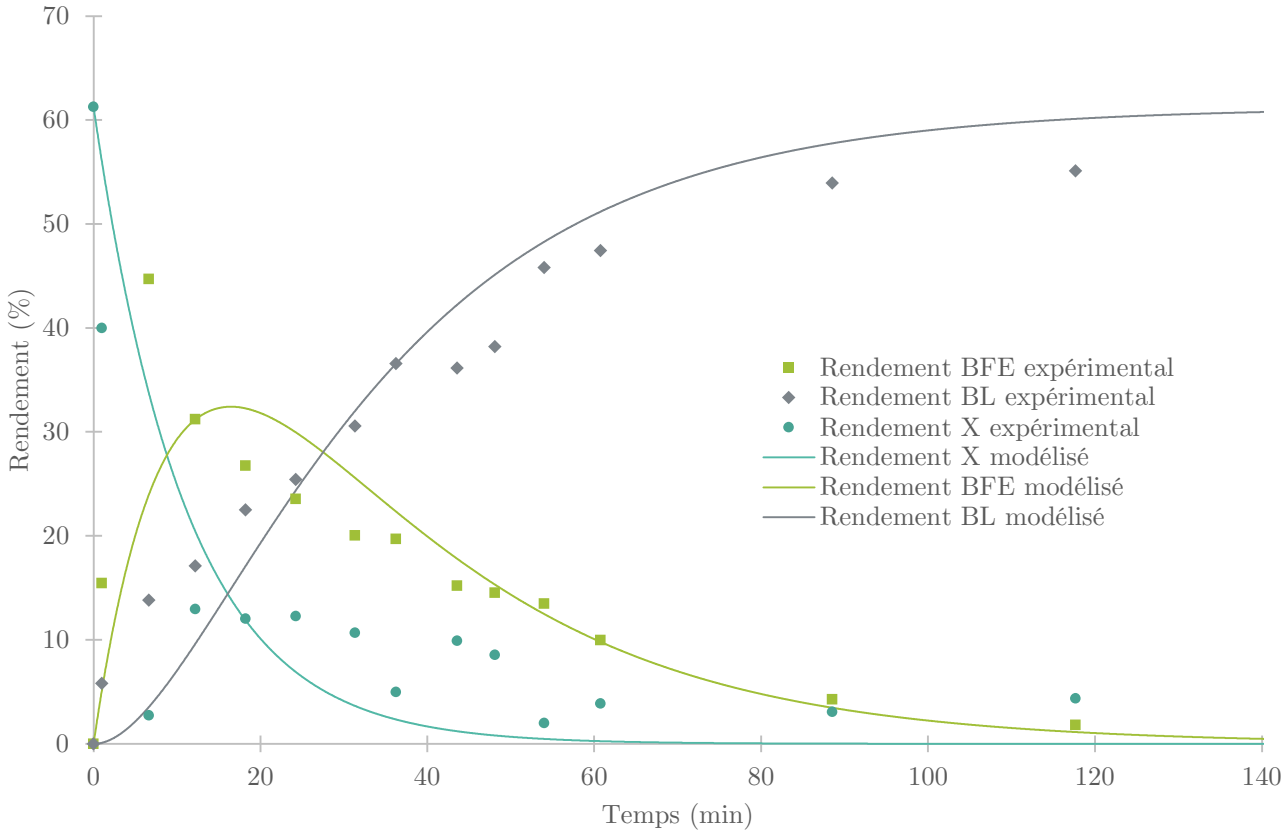


Figure 35 : Évolution des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 100 °C et représentation du modèle cinétique correspondant : $k_1 = 1{,}50.10^{-3}$ mol.s^{-1} et $k_2 = 6{,}44.10^{-4}$ mol.s^{-1}.

Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique I dans ce cas est de 1,20 pour 16 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont le BFE et le BL.

Grâce à notre modèle, nous pouvons constater que la première étape (formation de BFE à partir du composé X) est 2,1 fois plus rapide à 120 °C qu'à 100 °C et la deuxième étape (formation de BL à partir du BFE) est 3,3 fois plus rapide. Lors d'une réaction one-pot de conversion du furfural en AL, de l'AF est formé. Pour éviter une accumulation de l'AF lors de cette succession de réaction, il est nécessaire que celui-ci soit converti plus rapidement qu'il n'est produit. D'après cette observation, il est préférable de fixer la température à 120 °C malgré un rendement 4 % plus élevé à 100 °C (51 % de rendement en BL à 120°C après 2 h de réaction contre 55 % à 100 °C).

Un suivi cinétique a également été réalisé à une température de 70 °C, cependant, après 3 h de réaction, les rendements en BFE et BL sont respectivement de 15 % et 13 %. Le modèle cinétique ne

peut s'appliquer à cette température car certaines hypothèses ne sont plus valides, l'AF n'est pas converti assez rapidement et peu de polymères sont formés en début de réaction.

1.5 Influence de l'eau sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

Dans la partie Bibliographie, nous avons vu que l'eau joue un rôle dans les étapes de réactions de l'alcoolyse de l'AF. Elle est synthétisée lors de l'ajout de l'alcool sur l'AF et est consommée pour former l'AL correspondant. Jusqu'à présent, une quantité catalytique d'eau était ajoutée au milieu, 1 eq. molaire relatif au $Bi(OTf)_3$.

Afin d'évaluer le rôle de l'eau dans notre cas, un suivi cinétique a été réalisé dans les mêmes conditions, dans un milieu anhydre :

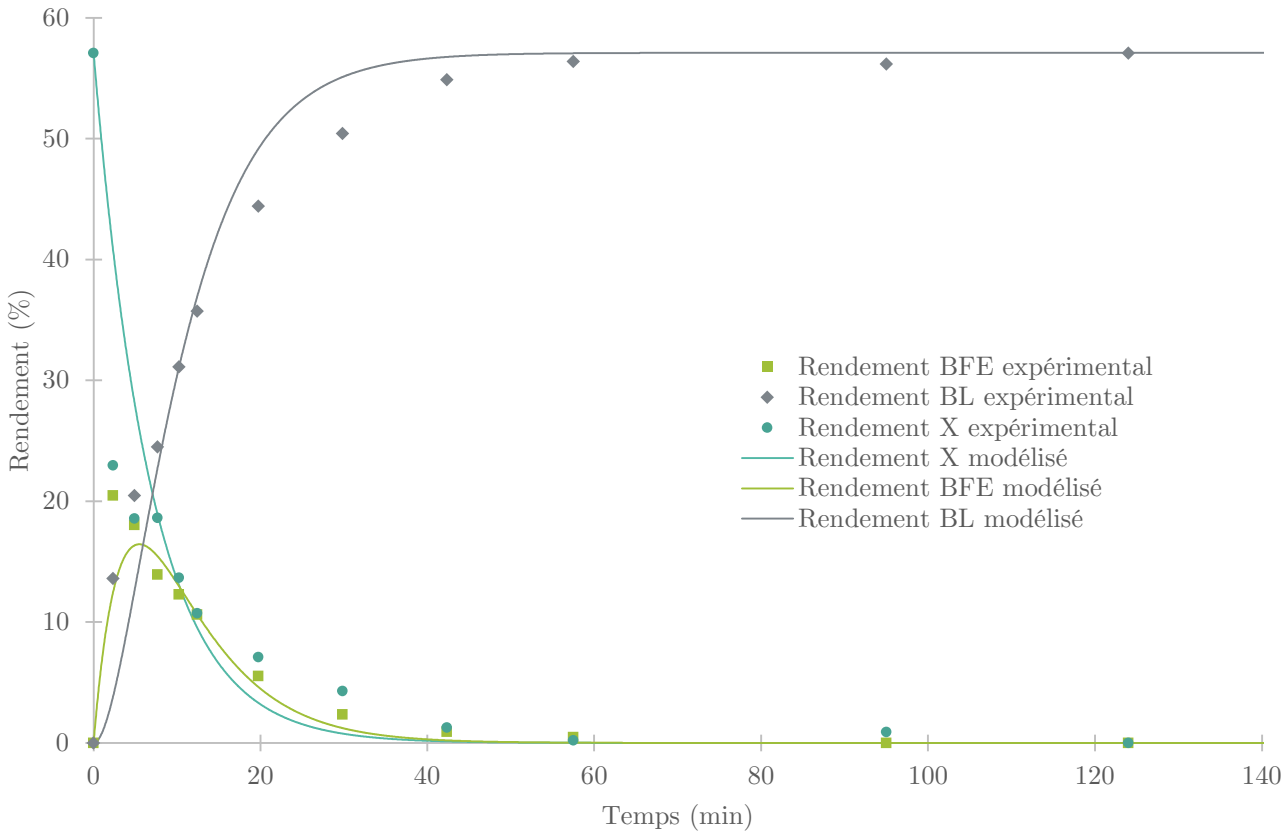


Figure 36 : Évolution des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et représentation du modèle cinétique correspondant : $k_1 = 2{,}40.10^{-3}$ mol.s^{-1} et $k_2 = 3{,}79.10^{-3}$ mol.s^{-1}.

Après 2 h de réaction, les rendements en BL sont similaires, 54 % en présence d'eau et 57 % en l'absence d'eau (Figure 36). Les rendements maximums relevés en BFE sont respectivement de 21 %. Cependant, nous pouvons constater une formation plus rapide de BL en l'absence d'eau, ce qui est contraire aux observations réalisées dans la littérature.

Les constantes de vitesses modélisées sont, pour la première étape, $3{,}18.10^{-3}$ mol.s^{-1} en présence d'eau et $2{,}40.10^{-3}$ mol.s^{-1} en l'absence d'eau. Pour la constante de vitesse de la deuxième étape, en présence d'eau, nous obtenons $k_2 = 2{,}12.10^{-3}$ mol.s^{-1} et en l'absence d'eau $k_2 = 3{,}79.10^{-3}$ mol.s^{-1}. Ce qui coïncide avec une formation plus rapide de BL dans le deuxième cas. Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique I dans ce cas est de 0,49 pour 12 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont le BFE et le BL.

Il semble donc que l'ajout d'1 eq. molaire en eau par rapport au $Bi(OTf)_3$ n'impact pas significativement les vitesses de conversions des différents composés dans la synthèse de BL à partir de l'AF et du *n*-butanol dans ces conditions. Lors de la réaction one-pot de conversion du furfural en AL, le furfural sera en présence de l'eau éventuellement utilisé au départ, en plus de l'eau formée par l'alcoolyse de l'AF. Le furfural polymérisant plus facilement en présence d'eau, il est préférable d'en minimiser la quantité lors de la réaction one-pot. De ce fait, les réactions d'alcoolyses ont ensuite été réalisées et étudiées en milieu anhydre, sauf mention contraire.

1.6 Intermédiaire inconnu

Comme nous l'avons vu précédemment, la conversion rapide de l'AF en polymères et la différence observée des bilans matières suggèrent la présence d'un autre composé (le composé X). Le modèle développé précédemment utilise cette hypothèse. Néanmoins, aucun pic significatif n'a été détecté en chromatographie phase gaz jusqu'à présent.

1.6.1 Synthèse, purification et analyse du composé X

Pour tenter de détecter la présence de ce produit, nous avons drastiquement réduit la quantité de catalyseur employé.

Dans cet essai, nous avons utilisé du $Bi(OTf)_3$ à hauteur de 0,1 %mol. relatif à l'AF, soit dix fois moins que précédemment. Après 115 min de réaction, nous constatons une conversion de 97 % de l'AF. Les rendements en BFE et en BL sont respectivement de 24 % et 6 %. Nous constatons également que le milieu réactionnel est de couleur roux foncé mais sans solide visible, ce qui signifie que la polymérisation de l'AF moins importante que précédemment. Si nous effectuons un bilan de matière, nous constatons une perte d'environ 67 % de l'AF, ce qui est cohérent avec les observations précédentes.

Après 210 min de réaction, la conversion de l'AF est de 99 %, les rendements en BFE et BL de 21 % et 23 %. L'aspect du milieu réactionnel reste inchangé. Cette fois, le bilan de matière nous indique une perte d'environ 55 % d'AF. Ce qui signifie que le composé inconnu a été en partie converti.

Les échantillons ont été analysés en chromatographie phase gaz :

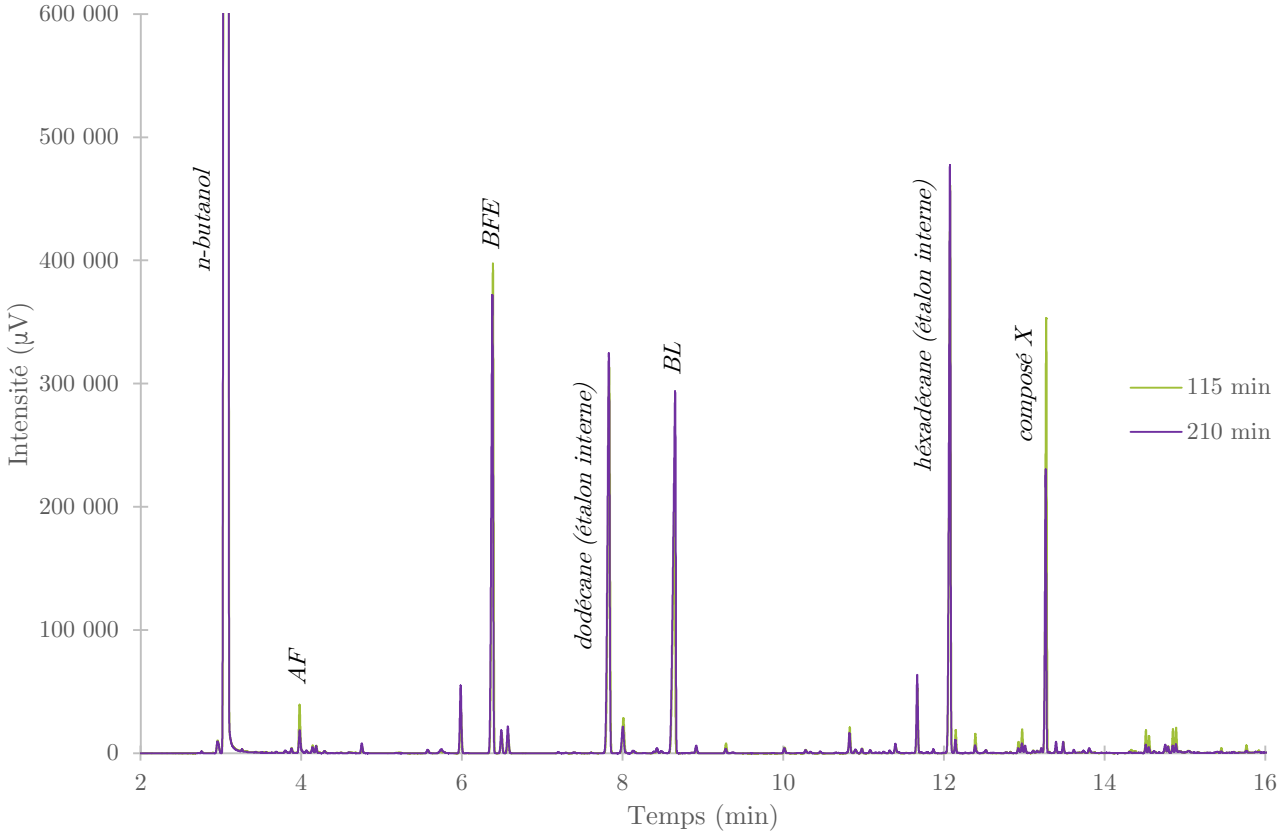


Figure 37 : Chromatogrammes issu de la synthèse de butyl lévulinate à partir de l'alcool furfurylique dans n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$. Méthode B.

Sur les chromatogrammes issus de cette réaction (Figure 37), nous pouvons constater la présence des pics caractéristiques de l'AF, du BFE, du BL, des deux étalons internes et de nombreux pics correspondants aux nombreux oligomères de polymérisation de l'AF (cf. : Matériels et Méthodes 2.7 Formation d'oligomères d'alcool furfurylique, p68). Nous pouvons remarquer la présence d'un pic supplémentaire, avec un temps de rétention de 13,27 min. L'aire de ce pic représente 22 % de l'aire totale après 115 min de réaction et 13 % après 210 min de réaction. Ce qui signifie que le composé responsable de ce pic a été en partie converti, il est fort probable qu'il corresponde au composé X inconnu recherché et qu'il soit issu de l'AF.

Chappaz et *al.* ont supposé que l'intermédiaire formé était le difurfuryléther. Pour vérifier cette hypothèse nous l'avons synthétisé par une méthode décrite en partie expérimentale. Il a ensuite été analysé par chromatographie en phase gaz avec la même méthode que celle utilisée pour analyser les échantillons précédents. Son temps de rétention ne correspond pas au composé inconnu, ce n'est donc pas notre composé X.

Nous avons également supposé qu'une formation de dibutyléther par déshydratation du *n*-butanol pouvait avoir lieu. Nous avons donc réalisé la même analyse avec du dibutyléther commercial, son temps de rétention ne correspond pas non plus au composé inconnu.

Afin de déterminer plus précisément la structure de ce composé, nous avons tenté de le purifier. La méthode de purification de ce composé est décrite en partie Matériel et Méthode. Il ne nous a pas été possible d'obtenir ce produit pur (maximum 70 % d'aire en chromatographie phase gaz).

Sa masse exacte de 228,1768 g.mol^{-1} suggère qu'il s'agit d'un composé de formule brute $C_{13}H_{24}O_3$. Cela confirme également qu'il ne s'agit pas de difurfuryléther (M : 178,18 g.mol^{-1}) ou de dibutyléther (M : 130,22 g.mol^{-1}). La 4,5,5-trialkoxypentan-2-one est un type d'intermédiaire observé dans certaines études. Il pourrait être un intermédiaire présent, or, la formule brute de ce composé formé à partir de *n*-butanol est $C_{17}H_{34}O_4$, de masse molaire 302,45 g.mol^{-1}, cela ne correspond pas à notre analyse. Notre analyse GC-MS est disponible en Annexe.

L'analyse RMN de ce mélange impure nous a permis d'obtenir un spectre présenté en Annexe :

<u>Intermédiaire inconnu X :</u>
Liquide légèrement jaune : ^{1}H RMN (Acétone-d6 ; 400MHz). δ(ppm) = 2,85 (s, 1H) ; 1,30 (m, 17H) ; 0,89 (m, 6H).

Nous pouvons constater que l'intégration des pics nous donne un nombre total de 24 protons pour notre composé X, ce qui correspond à la formule brute déterminée grâce à l'analyse GC-MS.

1.7 Comparaison bibliographique sur l'intermédiaire inconnu

Nous avons étudié l'état de l'art et constaté que d'autres études montraient également l'apparition d'un intermédiaire réactionnel.

L'étude d'un spectre de masse issu d'une analyse GC-MS a permis à Neves *et al.*[225] d'émettre l'hypothèse que la 5,5-dibutoxypentan-2-one était un co-produit de la réaction de formation de BL à partir du *n*-butanol et de l'AF en présence de catalyseur acide solide. Aucune autre analyse n'est venue corroborer cette hypothèse.

Plus tard, Manjunathan et *al.*[226] et Bernal et *al.*[227] ont de nouveau fait cette observation et obtenu des spectres de masse similaires, ils en ont déduit avoir également produit de la 5,5-dibutoxy-penta-2-one sans analyse supplémentaire.

Enumula et *al.*[167] ont proposé la formation de 5,5-dibutoxypentan-2-one. Cette formation est issue d'une réaction parallèle à la conversion du BFE en BL (Schéma 43).

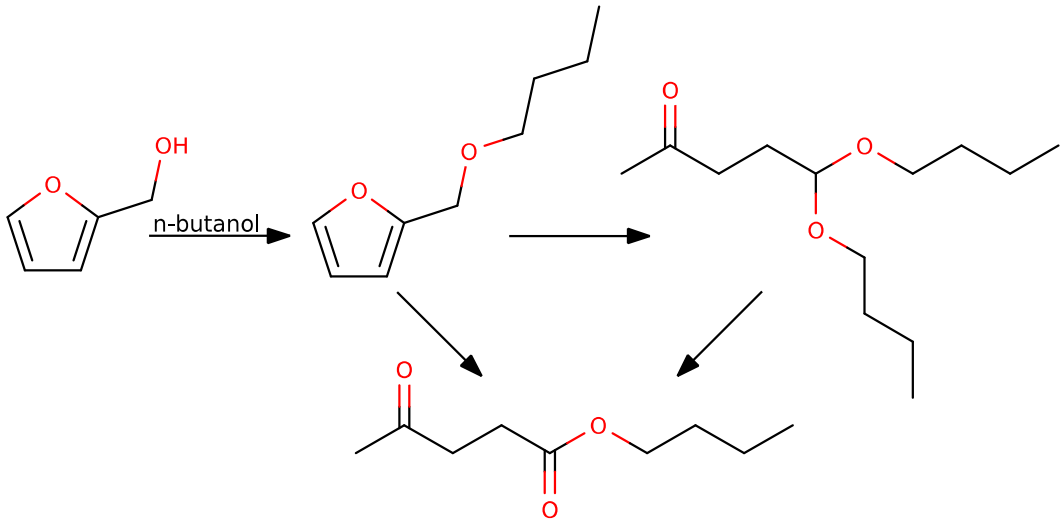


Schéma 43 : Schéma réactionnel de conversion de l'alcool furfurylique en butyl lévulinate d'après Enumula et al.[167].

Cette hypothèse ne coïncide pas avec nos observations car notre intermédiaire X apparaît en grande quantité et très tôt au cours de la réaction. De plus l'analyse RMN du proton que nous avons réalisée ne correspond pas à la structure de la 5,5-dibutoxypentan-2-one. La 5,5-dibutoxypentan-2-one n'est donc vraisemblablement pas notre intermédiaire inconnu.

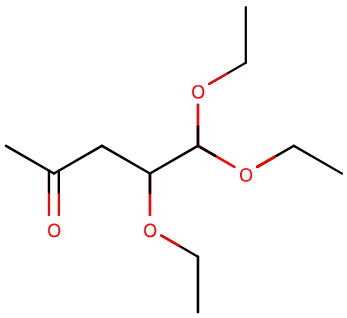


Schéma 44 : Molécule de 4,5,5-triéthoxypentan-2-one.

Maldonado et *al.*[163] ont étudié la cinétique de la conversion de l'AF en éthyl lévulinate (EL). Trois chemins réactionnels principaux ont été proposés. L'éthyl furfuryl éther (EFE) et la 4,5,5-triéthoxypentan-2-one sont deux intermédiaires qui ont été isolés et identifiés par RMN, un troisième intermédiaire isolé n'a pas pu être identifié. Leurs observations leur ont permis de supposer que l'intermédiaire inconnu est en équilibre avec l'EFE, puis se converti en 4,5,5-triethoxypentan-2-one (Schéma 44), qui finit par former l'EL. Dans notre cas, cette hypothèse est peu probable car nous ne détectons pas de 4,5,5-tributoxypentan-2-one.

1.7.1 Réaction à partir du 2-(butoxyméthyl)furane

Nous avons effectué l'étude cinétique de la conversion de BFE dans le *n*-butanol en présence d'1 eq. molaire en eau et 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ par rapport au BFE. Cela a pour but de nous permettre de discerner la place de ce composé inconnu dans le mécanisme réactionnel global de cette réaction.

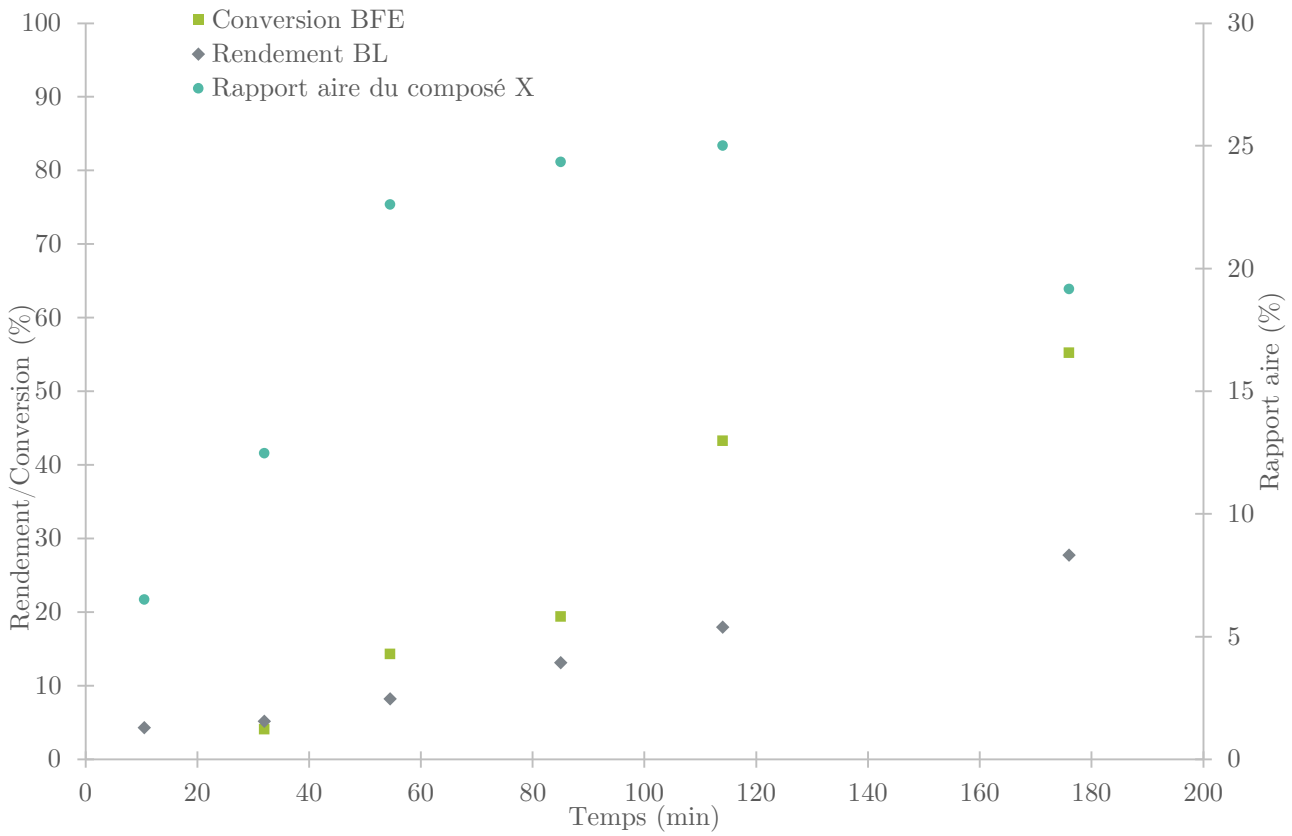


Figure 38 : Évolution de la conversion du 2-(butoxyméthyl)furane, du rendement en butyl lévulinate et du rapport de l'aire sur l'aire total du composé X issus de la réaction entre le 2-(butoxyméthyl)furane (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. relatif au 2-(butoxyméthyl)furane) et d'eau (1 eq. molaire par rapport au 2-(butoxyméthyl)furane) à T = 117 °C.

La conversion lente du BFE nous permet de constater l'apparition progressive de notre intermédiaire inconnu X (Figure 38). En effet, nous pouvons constater que le rapport de l'aire de ce composé sur l'aire totale augmente jusqu'à un maximum de 25 % après 114 min de réaction, puis diminue. Cela signifie donc qu'il est également possible de former notre composé X directement à partir du BFE. De plus, nous avons constaté l'apparition d'une coloration brune et translucide du milieu, équivalente à celle faisant suite à la polymérisation de l'AF. Il est donc possible que le BFE se dégrade.

Nous n'avons pas réussi à obtenir suffisamment d'informations pour conclure sur une structure du composé X. Il serait nécessaire d'obtenir ce produit pur et d'effectuer des analyses supplémentaires pour en déterminer la structure exacte et pouvoir proposer un mécanisme réactionnel détaillé de la conversion de l'AF en BL.

1.8 Stabilité du triflate de bismuth sous condition d'hydrogénation

Afin de vérifier la pertinence d'utiliser le $Bi(OTf)_3$ en réaction one-pot, nous avons effectué une expérience pour étudier sa stabilité en milieu hydrogénant.

Dans un réacteur Parr, un mélange de 0,11 g de $Bi(OTf)_3$, 20,0 g de *n*-butanol et 0,5 g de Ru/Al_2O_3 a été placé sous une température de 120 °C et une pression de 50 bar d'H_2 pendant 41 h. Après refroidissement, l'ensemble a été centrifugé et filtré. Du dibutyléther a été détecté par analyse chromatographique en phase gaz. Ce composé a été formé par déshydratation du *n*-butanol.

Le liquide récupéré a été distillé sous vide, puis, avant cristallisation du solide, placé dans un vial. Le reste du solvant a été évaporé sous vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse de l'ensemble. 0,047 g de solide ont été récupérés. Le solide est d'aspect blanc avec une couche supérieure violacée, il ne semble pas pur et seulement 42 % de la masse de départ a été récupérée. La couleur violacée du solide récupéré peut être due à la présence d'oxyde de bismuth ou de bismuth métallique.

Ce solide a ensuite servi comme catalyseur pour la synthèse de BL à partir d'AF. Sur le graphique ci-dessous, nous avons ajouté la différence entre la conversion d'AF et les rendements en BL et BFE, noté : *Diff.* :

$$Diff. = X_{AF} - (Y_{BFE} + Y_{BL})$$

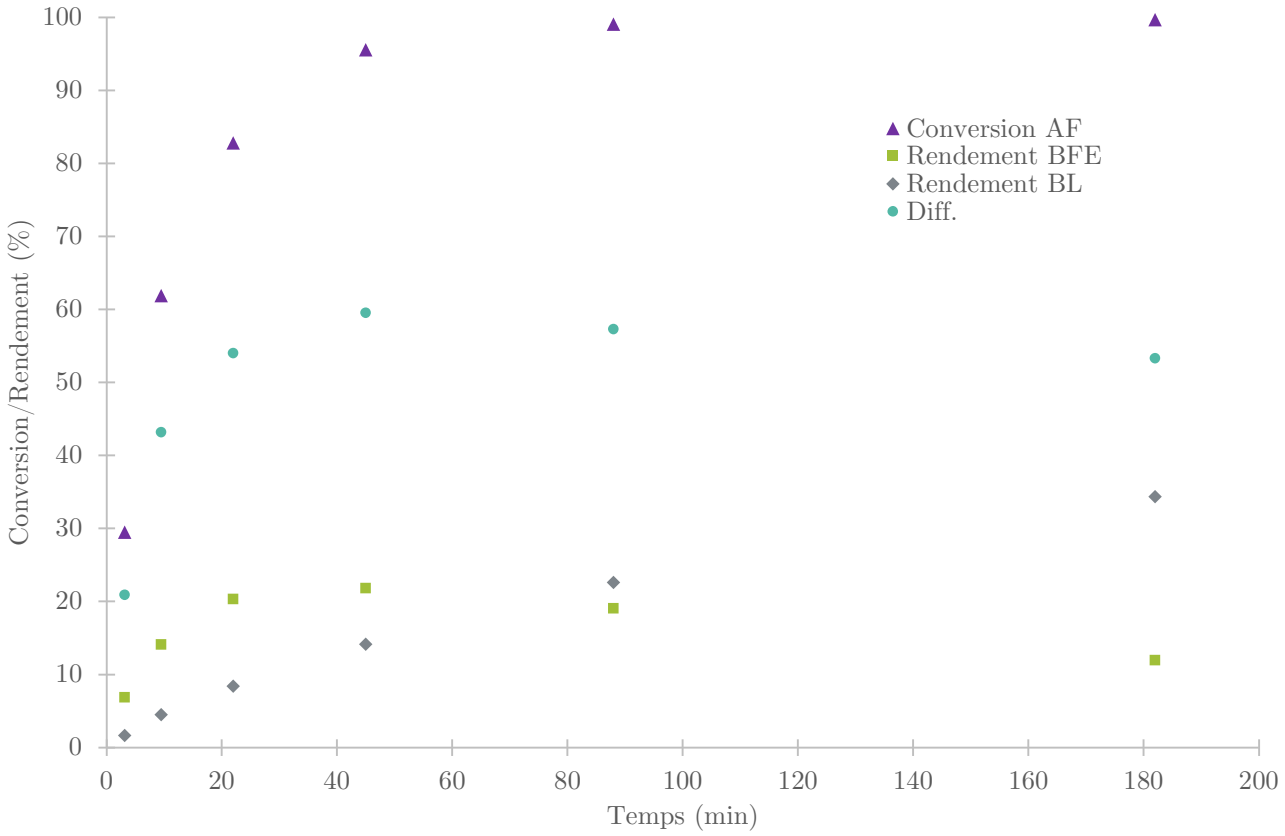


Figure 39 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate et de la différence entre la conversion d'alcool furfurylique et la somme des rendements (notée : Diff.) issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ dégradé (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

Nous pouvons constater que la vitesse de conversion d'AF n'est plus aussi élevée qu'avec du catalyseur frais (Figure 39, p137). La conversion totale est atteinte après 88 min de réaction, alors qu'elle est totale avant 3,8 min de réaction avec du catalyseur non traité. De même, les vitesses de formation de BFE et BL sont nettement abaissées.

L'activité moyenne du $Bi(OTf)_3$ non traité est de $4{,}39.10^{-1}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$, l'activité du catalyseur traité est de $1{,}87.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$. L'activité du $Bi(OTf)_3$ après avoir été traité sous des conditions d'hydrogénation est environ 23 fois inférieure à celle du $Bi(OTf)_3$ non traité, il ne sera vraisemblablement pas possible de recycler correctement le $Bi(OTf)_3$ si celui-ci est utilisé en réaction one-pot pour la production de BL à partir du furfural. Cependant, le ralentissement de la vitesse de la réaction nous permet de soulever certains points :

- Le milieu se colore très légèrement, ce qui indique une faible décomposition des composés présents,
- la différence entre la conversion d'AF et la somme des rendements en BFE et BL (*Diff.*) nous montre que l'AF se converti, jusqu'à un rendement 60 % (à 45 min) en un ou plusieurs autres co-produits,
- un pic à 13,24 min présent à chaque prélèvement nous indique la présence de notre composé inconnu X.

Dans la suite de ce chapitre, nous nous intéresserons à ces observations pour améliorer la précision et la représentativité de notre modèle cinétique.

1.9 Autres modèles cinétiques

Nous allons reprendre le suivi cinétique de la conversion d'AF en BL en présence de $Bi(OTf)_3$ dégradé pour étudier plus spécifiquement l'évolution du composé X et des polymères, afin d'améliorer notre modèle cinétique.

Si nous détaillons les calculs de conversion d'AF et de rendements en BFE et BL et que nous utilisons un bilan matière en considérant uniquement les polymères et le composé X en plus de l'AF, du BFE et du BL, nous pouvons définir la donnée *Diff.* de la façon suivante :

$$Diff. = \frac{n_X + n_{polymères}}{n_{AF_0}}$$

Si nous considérons que les polymères ne peuvent pas reformer d'AF ou de BFE et BL, l'évolution de la valeur *Diff.* est directement corrélée à l'évolution de notre composé inconnu. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons suivi le rapport de l'aire du pic lié au composé inconnu X sur l'aire totale des chromatogrammes au cours du temps dans ce suivi cinétique :

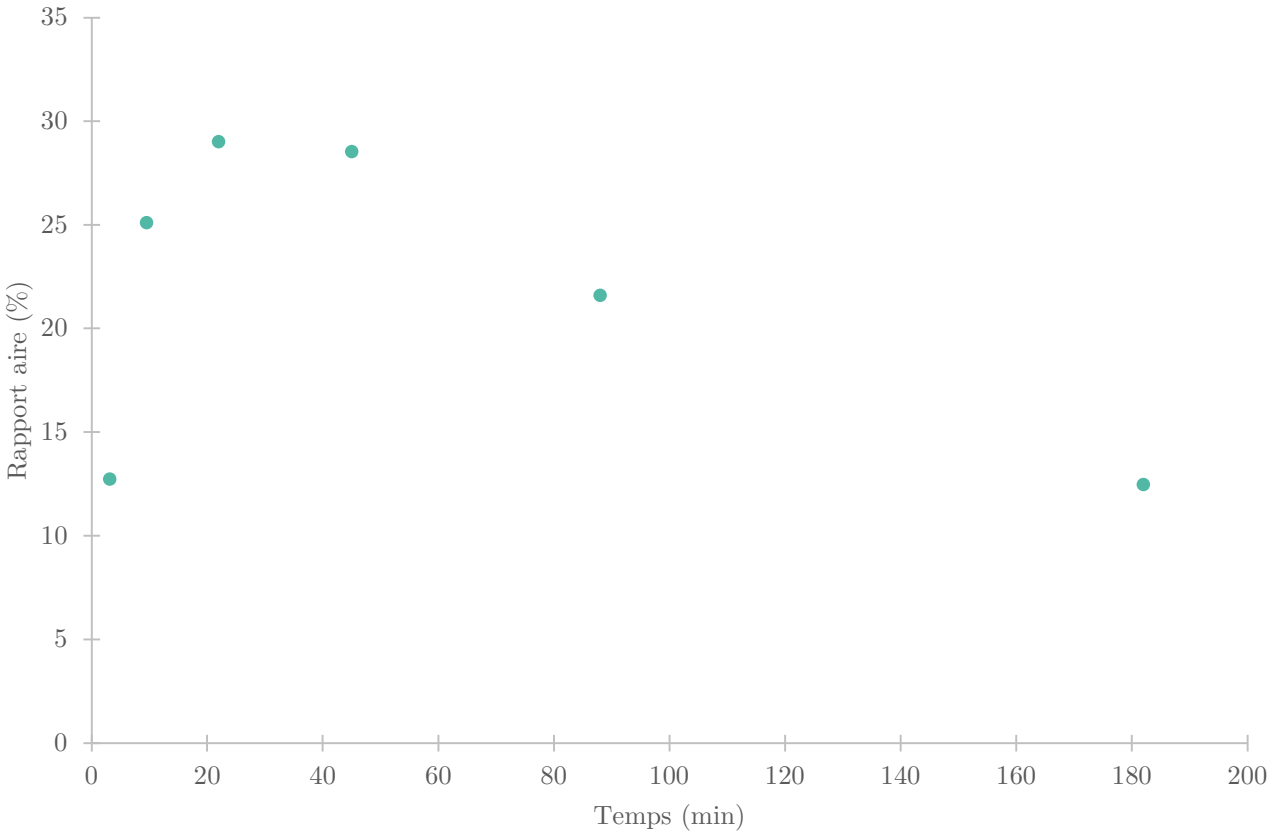


Figure 40 : Évolution du rapport de l'aire du pic correspondant au composé inconnu X au cours du temps issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ dégradé (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

L'évolution du rapport de l'aire de ce composé inconnu correspond à celle d'un intermédiaire réactionnel, cela confirme une nouvelle fois nos observations précédentes. L'aire maximale est atteinte à 45 min de réaction puis elle chute rapidement quand l'AF est totalement converti (Figure 40).

Nous avons donc montré que la conversion de l'AF en BL s'effectue en plusieurs étapes :

- Conversion de l'AF en composé X jusqu'à un maximum,
- formation parallèle de polymères issus de l'AF,
- formation de BFE puis de BL.

Notre modèle peut donc être amélioré pour correspondre à des cinétiques lentes en y ajoutant la réaction de transformation de l'AF en composé X et la réaction de polymérisation de l'AF.

Appliquons maintenant notre modèle I à notre réaction en présence de $Bi(OTf)_3$ traité :

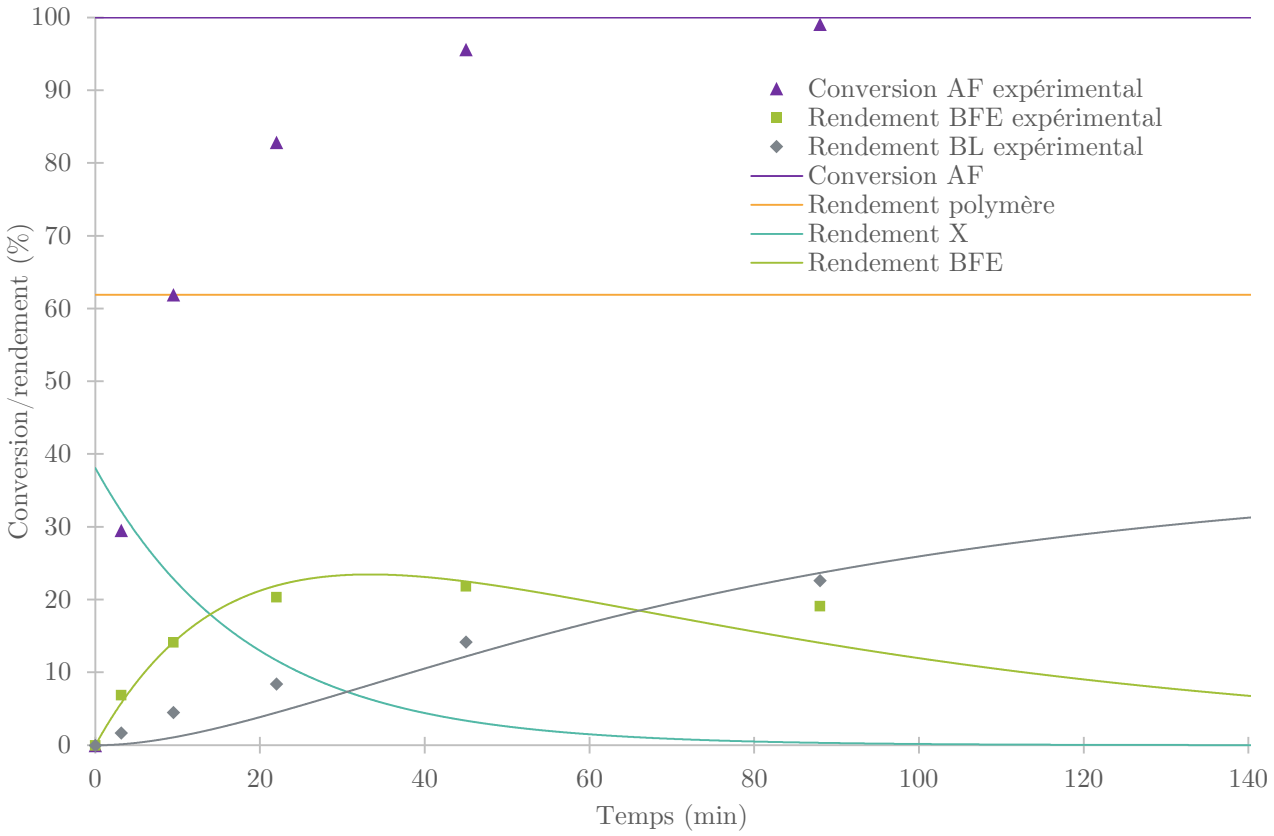


Figure 41 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de Bi(OTf)3 dégradé (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et la représentation du modèle I correspondant : n_{X0} = 2,609.10^{-3} mol (rendement initial de 38,09 %); k_1 = 8,97.10^{-4} mol.s^{-1};k_2 = 2,42.10^{-4} mol.s^{-1}.

La quantité finale de BL n'ayant pas été atteinte lors de cette expérience, la quantité de matière de notre composé X a été déterminée par la méthode de Newton-Rapshon de la même façon que les constante k_1 et k_2. Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique I dans ce cas est de 0,29 pour 7 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont le BFE et le BL.

Nous constatons que l'hypothèse (effectuée lors de la mise en place de notre modèle I) d'une conversion instantanée de l'AF en X et en polymères n'est plus valide ici, en effet la conversion totale de l'AF est atteinte après 80 min de réaction (3,8 min précédemment). Il semble donc que ce modèle ne soit plus applicable dans ces conditions (Figure 41). Afin de pallier le manque de précision de ce modèle, deux autres modèles ont été proposés et testés.

1.9.1 Modèle II : Réactions successives

Dans ce modèle, nous ne considérons plus la conversion de l'AF comme instantanée. Nous introduisons une réaction de conversion progressive d'AF en polymères et en composé inconnu X. Le composé X formera ensuite le BFE, puis le BL.

Considérons 5 composés : A (AF); P (polymères) ; X (notre composé inconnu); B (BFE); C (BL). Posons l'ensemble d'hypothèses suivantes :

- A se converti en P et en X par deux réactions d'ordre 1 parallèles et de vitesses apparentes k_p et k_0
- X se converti uniquement en B par une réaction d'ordre 1 et de vitesse apparente k_1
- B se converti uniquement en C par une réaction d'ordre 1.et de vitesse apparente k_2
- seul A est présent à $t = 0\ s$

Le schéma réactionnel de ce modèle, d'après ces hypothèses, est le suivant :

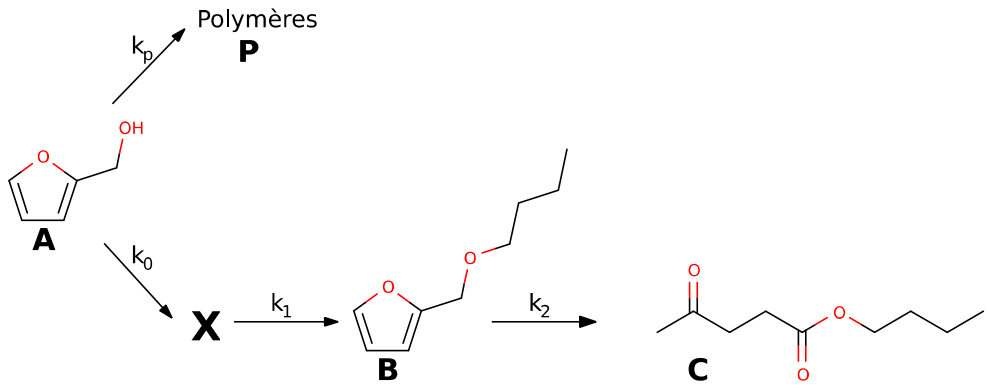


Schéma 45 : Schéma réactionnel du modèle de réactions successives, Modèle II.

En utilisant l'expression générale des vitesses de réaction d'ordre 1 à nos composés et en faisant un bilan matière, nous obtenons le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -k_0.n_A - k_p.n_A & \text{(II.1)} \\ \frac{dn_P}{dt} = k_P.n_A & \text{(II.2)} \\ \frac{dn_X}{dt} = k_0.n_A - k_1.n_X & \text{(II.3)} \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_X - k_2.n_B & \text{(II.4)} \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_B & \text{(II.5)} \\ n_{A_0} = n_A + n_P + n_X + n_B + n_C & \text{(II.6)} \end{cases}$$

La résolution de ce système est détaillée en Annexe.

Les fonctions solutions de ce système sont les suivantes :

$$\begin{cases} n_A = n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p).t} & \text{(II.1.3)} \\ n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{k_0+k_P}(1-e^{-(k_0+k_P).t}) & \text{(II.2.3)} \\ n_X = \gamma.(e^{-(k_0+k_p)t} - e^{-k_1.t}) & \text{(II.3.1)} \\ n_B = k_1.\gamma.(\frac{1}{k_2-k_0-k_P}e^{-(k_0+k_P)t} - \frac{1}{k_2-k_1}e^{-k_1.t} + \rho.e^{-k_2.t}) & \text{(II.4.1)} \\ n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B & \text{(II.6.1)} \\ \text{où : } \gamma = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P} \text{ et } \rho = \frac{1}{k_2-k_1} - \frac{1}{k_2-k_0-k_P} \end{cases}$$

Après résolution de ce système appliqué à notre réaction réalisée avec le catalyseur dégradé, nous obtenons le graphique suivant :

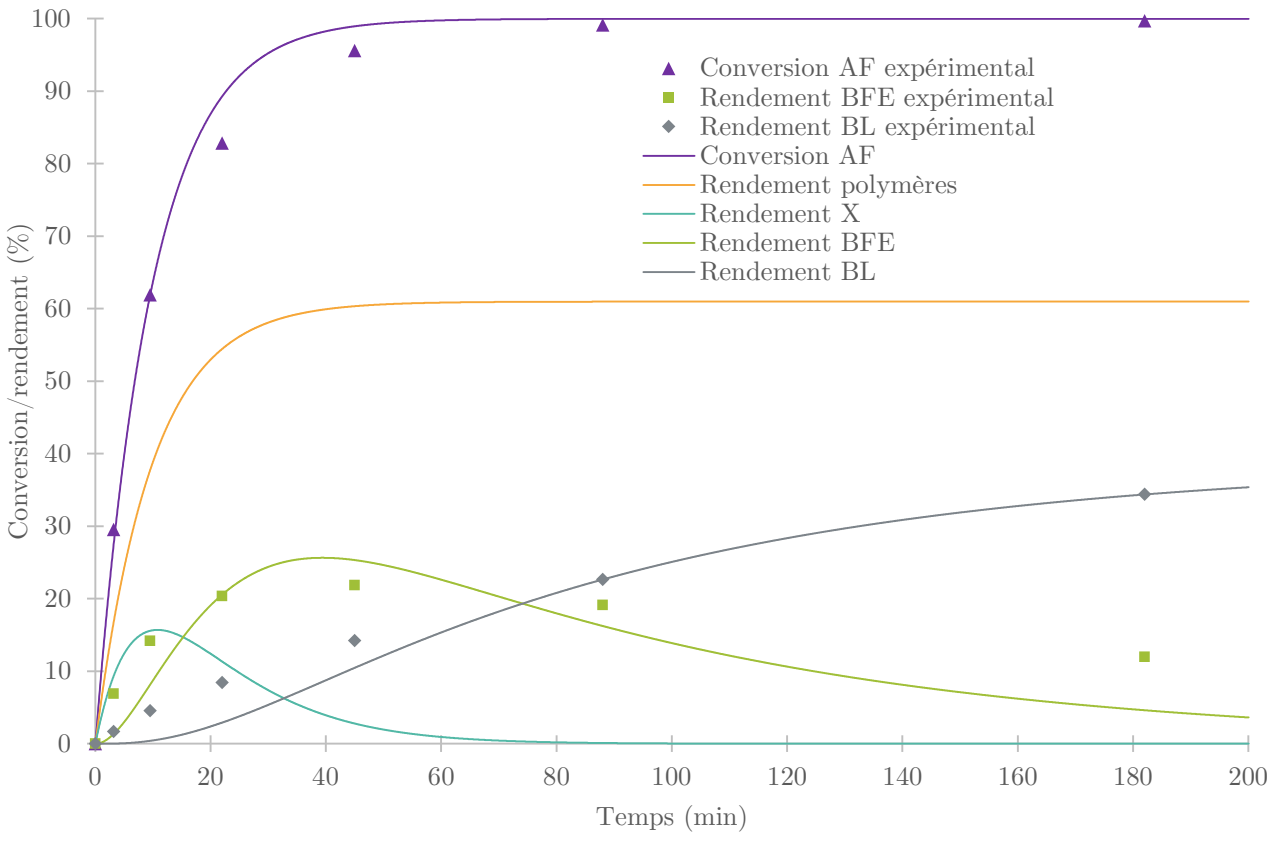


Figure 42 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ dégradé (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et la représentation du modèle II correspondant : $k_P = 1{,}03.10^{-3}$ mol.s^{-1};$k_0 = 6{,}60.10^{-4}$ mol.s^{-1}; $k_1 = 1{,}41.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_2 = 2{,}24.10^{-4}$ mol.s^{-1}.

Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique II dans ce cas est de 0,46 pour 7 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont l'AF, le BFE et le BL. Malgré une évolution de la conversion en AF proche des points expérimentaux, les modèles d'évolution des rendements en BL et BFE restent

équivalents au modèle I et sont peu satisfaisants dans ce cas (Figure 42). L'hypothèse d'une succession de réactions n'est peut-être pas valide ici.

1.9.2 Modèle III : Réactions parallèles

Pour ce modèle, les réactions de formation et conversion de X et de BFE auront lieu en simultané, en parallèle et non séquentiellement comme dans le modèle II.

Considérons 5 composés : A, l'AF ; P, les polymères ; X, notre composé inconnu ; B, le 2-(butoxymethyl)furan ; C, le BL. Posons l'ensemble d'hypothèses suivantes :

- A se converti en P, X et B par trois réactions parallèles d'ordre 1 et de vitesses apparentes k_p, k_0 et k_1
- X se converti uniquement en C par une réaction d'ordre 1 et de vitesse apparente k_2
- B se converti uniquement en C par une réaction d'ordre 1 et de vitesse apparente k_3
- seul A est présent à $t = 0\ s$

Le schéma réactionnel de ce modèle, suivant ces hypothèses, est le suivant :

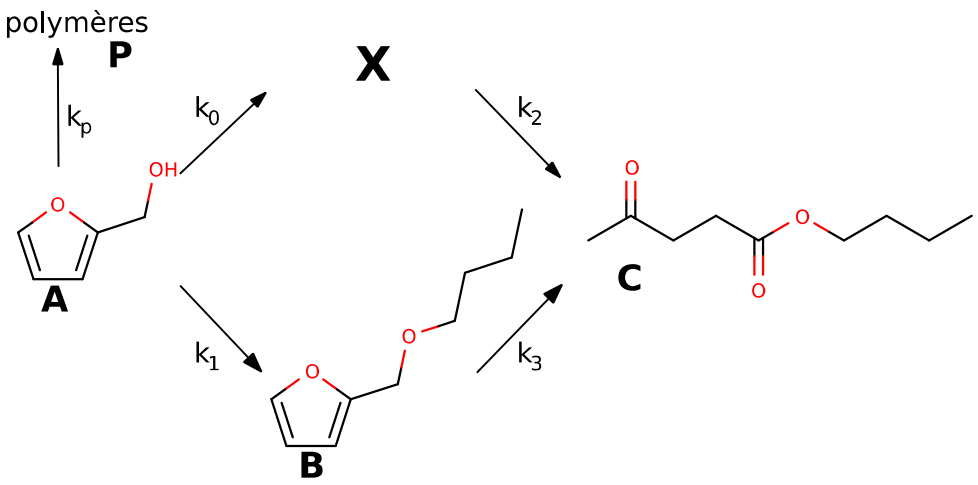


Schéma 46 : Schéma réactionnel du modèle de réactions parallèles, Modèle III.

En utilisant l'expression générale des vitesses de réaction d'ordre 1 à nos composés et en faisant un bilan matière, nous obtenons le système d'équations différentielles suivant :

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -k_0.n_A - k_p.n_A - k_1.n_A & \text{(III.1)} \\ \frac{dn_P}{dt} = k_P.n_A & \text{(III.2)} \\ \frac{dn_X}{dt} = k_0.n_A - k_2.n_X & \text{(III.3)} \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_A - k_3.n_B & \text{(III.4)} \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_X + k_3.n_B & \text{(III.5)} \\ n_{A_0} = n_A + n_P + n_X + n_B + n_C & \text{(III.6)} \end{cases}$$

La résolution de ce système est détaillée en Annexe.

Les fonctions solutions de ce système sont les suivantes :

$$\begin{cases} n_A = n_{A_0}.e^{-\alpha.t} & \text{(III.1.3)} \\ n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{\alpha}(1 - e^{-\alpha.t}) & \text{(III.2.3)} \\ n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_2.t}) & \text{(III.3.1)} \\ n_B = \frac{k_1.n_{A_0}}{k_3-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_3.t}) & \text{(III.4.1)} \\ n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B & \text{(III.6.1)} \\ \text{Où : } \alpha = k_P + k_0 + k_1 & \end{cases}$$

Après résolution de ce système appliqué à notre réaction réalisée avec le catalyseur dégradé nous obtenons le graphique suivant :

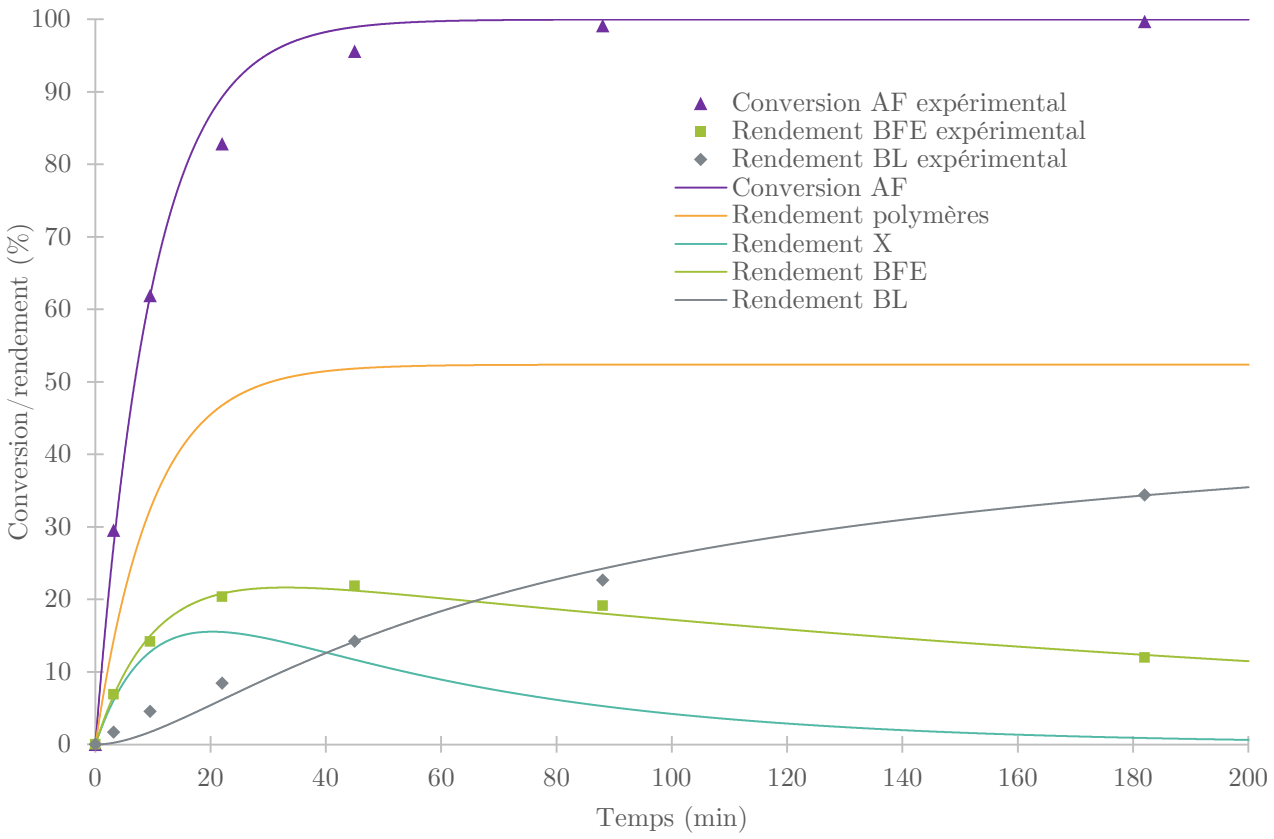


Figure 43 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendement en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ dégradé (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et la représentation du modèle III correspondant : $k_P = 1{,}03.10^{-3}$ mol.s^{-1};$k_0 = 6{,}60.10^{-4}$ mol.s^{-1}; $k_1 = 1{,}41.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_2 = 2{,}24.10^{-4}$ mol.s^{-1}; $k_3 = 2{,}24.10^{-4}$ mol.s^{-1}.

Cette fois, le modèle coïncide plus avec les observations expérimentales. Le rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique III dans ce cas est de 0,24 pour 7 points expérimentaux, les composés considérés pour le calcul sont l'AF, le BFE et le BL. Ce rapport est le plus faible obtenu jusqu'à présent. Nous pouvons également constater que l'évolution du rendement en composé X modélisée est cohérente par rapport à l'évolution du rapport d'aire de notre composé X (cf. : Figure 40, p139). Nous pouvons donc conclure que le modèle III est le plus adéquat dans le cas d'une réaction à faible teneur en catalyseur actif.

Notons que l'hypothèse de deux réactions parallèles ne peut pas être confirmée par ce modèle seul, c'est une piste qu'il est nécessaire de confirmer grâce à l'identification du composé X et d'expériences supplémentaires.

1.10 Application du modèle cinétique retenu

Nous allons maintenant vérifier si notre modèle III peut s'appliquer aux réactions étudiées précédemment (cf. : 1.2 Essai préliminaire, 1.4 Influence de la température sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique, 1.5 Influence de l'eau sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique) avec le modèle I.

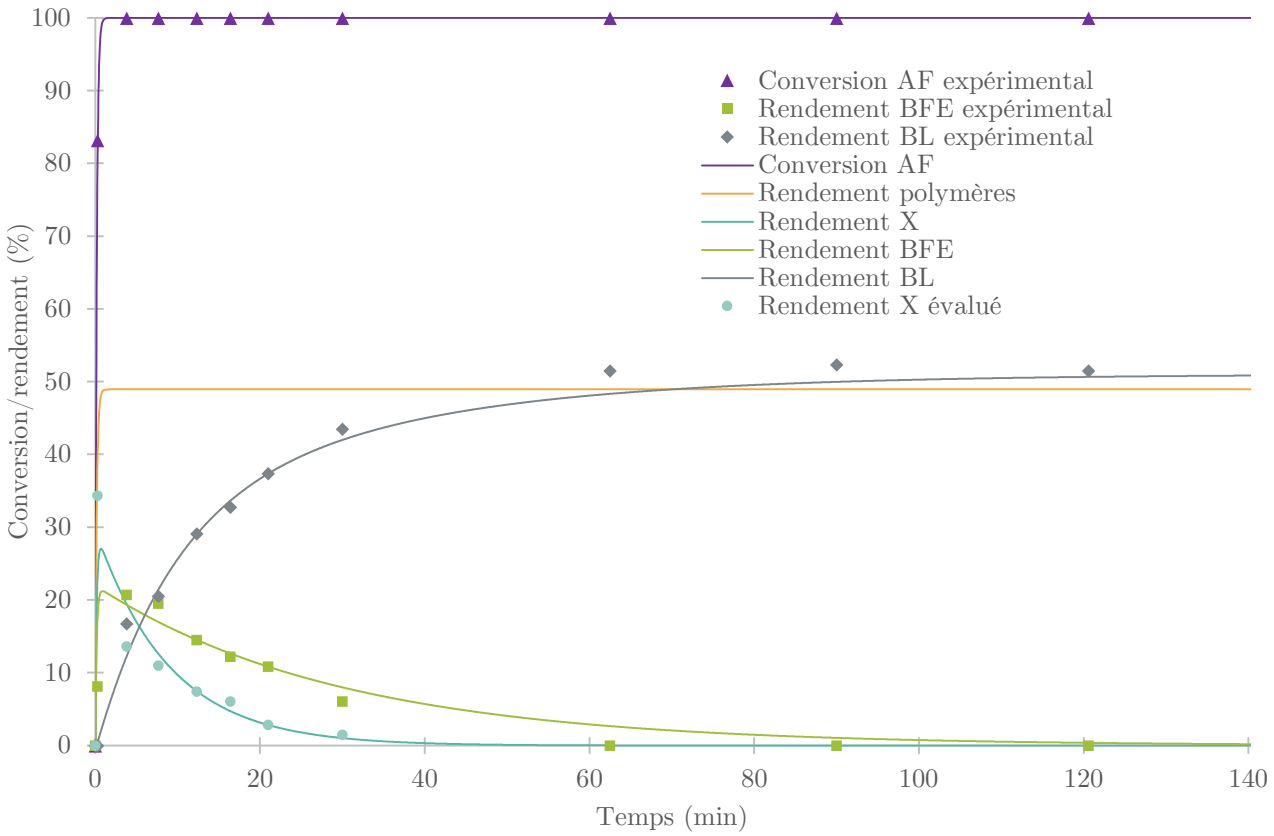


Figure 44 : Évolution des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et représentation du modèle cinétique III correspondant.

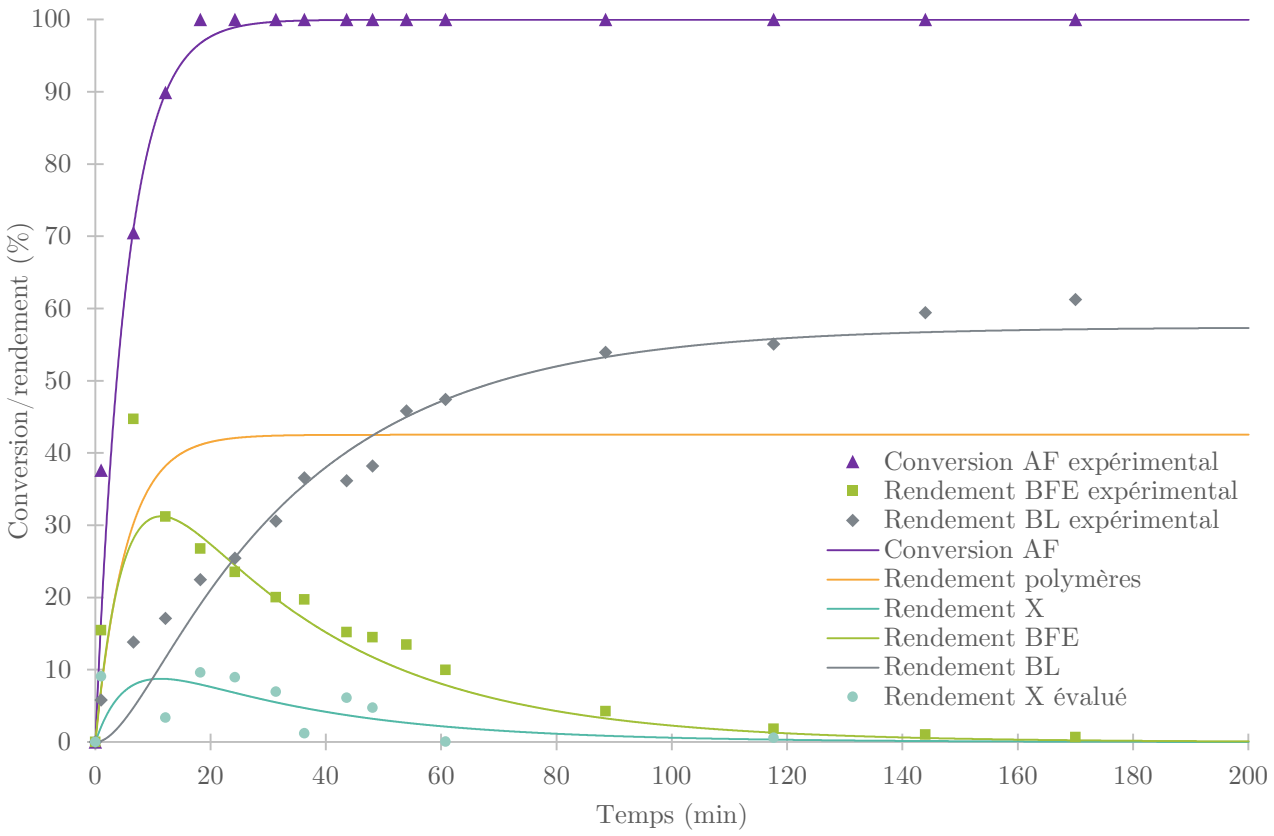


Figure 45 : Évolution des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ et d'eau (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 100 °C et représentation du modèle cinétique III correspondant.

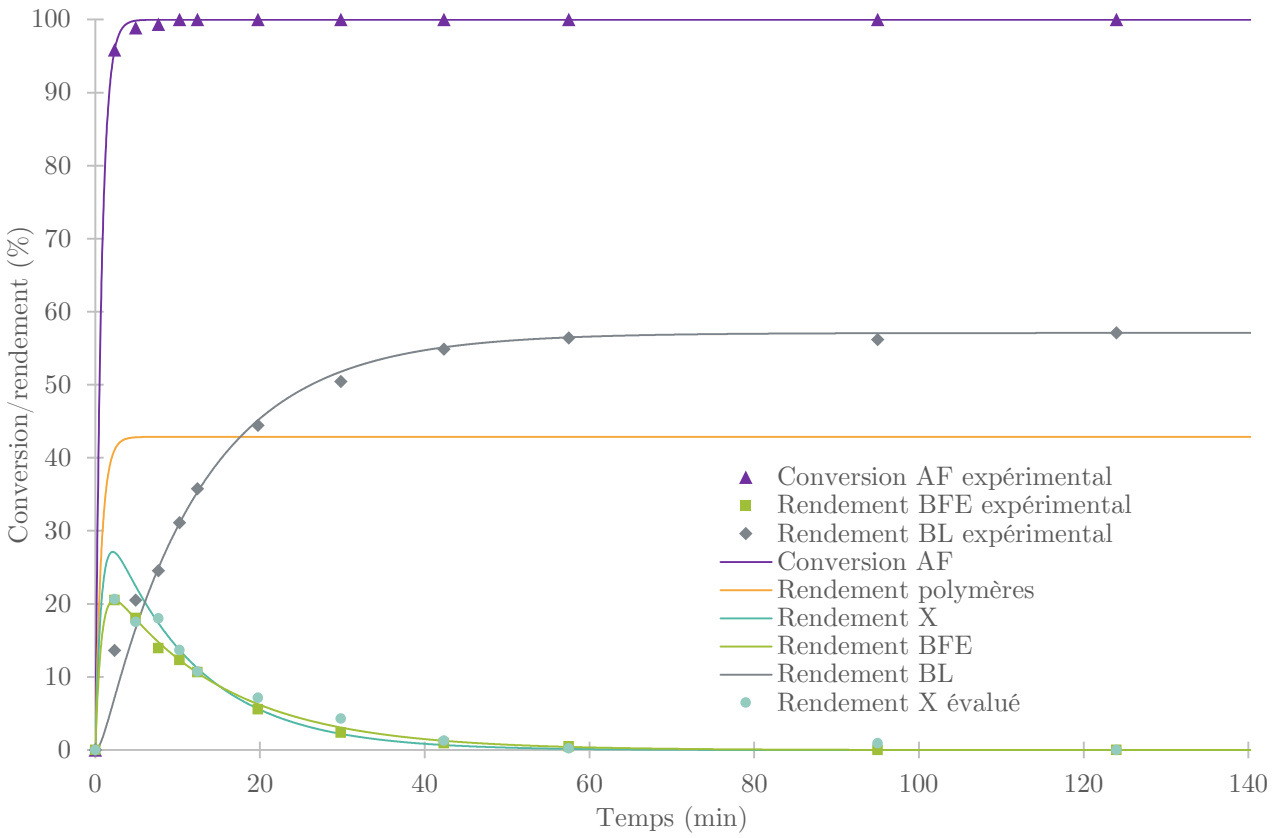


Figure 46 : Évolution des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et représentation du modèle cinétique III correspondant.

Nous pouvons constater que ce modèle permet de réduire drastiquement l'écart entre les observations et les valeurs modélisées (Figure 44, p146 ;Figure 45, p147 ; Figure 46). Les rapport $r_{adi.}$ du modèle cinétique III dans ces cas sont respectivement de 0,35, 1,01 et 0,19 (pour des nombres de points expérimentaux de 11, 16 et 12). Les composés considérés pour le calcul sont l'AF, le BFE et le BL. Précédemment, pour le modèle I, leurs valeurs étaient respectivement de 0,47, 1,20 et 0,48, l'AF n'étant pas considéré dans le calcul. De plus, la conversion en AF n'est plus instantanée et la quantité de polymères produite est automatiquement évaluée et correspond à quelques pourcents prêts à la quantité évaluée expérimentalement.

Tableau 16 : Constantes de vitesses de réaction apparentes calculées (modèle III) à partir des différents suivis cinétiques réalisés lors de la butanolyse de l'alcool furfurylique.

	Vitesses de réaction ($mol.s^{-1}$)		
	Essai simple	**Température 100 °C**	**Milieu anhydre**
k_p	$4,85.10^{-2}$	$1,33.10^{-3}$	$9,75.10^{-3}$
k_0	$2,89.10^{-2}$	$3,96.10^{-4}$	$7,51.10^{-3}$
k_1	$2,16.10^{-2}$	$1,40.10^{-3}$	$5,48.10^{-3}$
k_2	$1,87.10^{-3}$	$5,38.10^{-4}$	$1,55.10^{-3}$
k_3	$5,61.10^{-4}$	$5,27.10^{-4}$	$1,18.10^{-3}$

Les vitesses apparentes de réaction déterminées grâce à notre modèle III nous permettent de constater que la polymérisation (vitesse k_P) de l'AF est plus rapide à 117 °C en présence d'eau que sans eau, ou à 100 °C (Tableau 16). Ce qui est cohérent avec les différences de perte dues aux polymères observés.

Sans eau, les vitesses de formations du composé X et du BFE (vitesse k_0 et k_1) sont plus faibles qu'en présence de celle-ci, mais plus élevée qu'à une température de 100 °C. Les vitesses de conversion du composé X et du BFE (k_2 et k_3) sont les plus basses à une température de 100 °C et les plus élevées dans des conditions standards.

Tableau 17 : Différents rapports des constantes de vitesses de réaction apparentes calculées (modèle III) des différents suivis cinétiques réalisés lors de la butanolyse de l'alcool furfurylique.

	Essai simple	**Température 100 °C**	**Milieu anhydre**
$(k_0+k_1)/k_p$	1,04	1,35	1,33
$(k_0+k_1)/(k_2+k_3)$	20,8	1,69	4,76

L'observation des rapports des vitesses de réactions (Tableau 17) nous permet de constater deux phénomènes :

- Lors d'un essai à 117 °C en présence d'eau, les vitesses de polymérisation de l'AF et la conversion de l'AF en composé X et en BFE sont équivalentes (rapport de 1,04), contrairement aux essais à 100 °C et sans eau où la formation des intermédiaires du BL sont favorisés (rapport de 1,35 et 1,33).
- La vitesse de formation des intermédiaires du BL (X et BFE) est 20,8 fois supérieure à la vitesse de conversion de ceux-ci lors d'un essai simple, ce qui signifie que ces composés auront tendance à s'accumuler dans le milieu, ce qui peut être un désavantage si ceux-ci se dégradent également. Sans eau, le composé X et le BFE se forment 4,8 fois plus vite qu'ils ne sont convertis et 1,7 fois plus vite à une température de 100 °C, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales.

L'amélioration de ce modèle, en déterminant et en ajoutant les équations des différentes transformations des composés (polymérisation du BFE, place exacte du composé X dans la chaine réactionnelle par exemple), pourrait nous permettre de développer un modèle plus complet. Par la suite, des études de l'influence de la température, du type d'alcool et du catalyseur ou de la quantité d'eau et de catalyseur permettront de définir des équations de prédiction des vitesses de réactions. De ce fait, un modèle totalement prédictif pourrait être mis en place et il serait alors possible d'optimiser mathématiquement la formation d'AL à partir d'AF dans un alcool.

1.10.1 Application du modèle cinétique à un catalyseur hétérogène

Nous avons appliqué notre modèle III, développé précédemment à une étude cinétique effectuée en présence d'Aquivion PW98S :

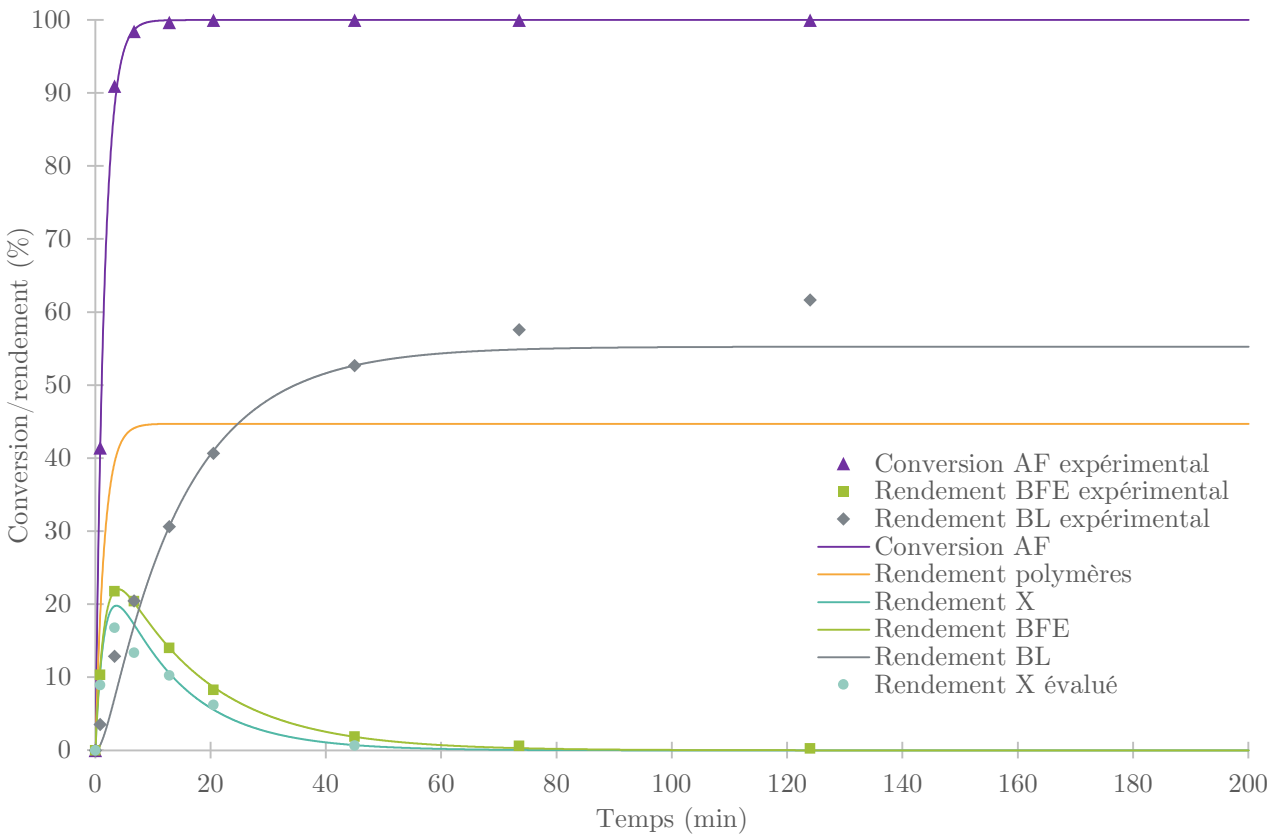


Figure 47 : Évolution des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence d'Aquivion P98S (1 %mol. de site acide relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C et représentation du modèle cinétique III correspondant : $k_P = 4{,}78.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_0 = 2{,}87.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_1 = 3{,}04.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_2 = 1{,}39.10^{-3}$ mol.s^{-1}; $k_3 = 1{,}05.10^{-3}$ mol.s^{-1}.

Nous pouvons constater que le modèle coïncide avec l'expérience (Figure 47). Les vitesses de réactions déterminées ici sont du même ordre de grandeur que les vitesses de réactions calculées en présence de $Bi(OTf)_3$ dans les mêmes conditions. Cela peut signifier que nous sommes en présence du même mécanisme réactionnel, mais cela doit être confirmé par d'autres essais. Cela nous indique que notre modèle cinétique peut être appliqué en présence de certains catalyseurs hétérogènes.

2 Utilisation d'autres catalyseurs acides pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

2.1 Comparaison de l'efficacité de sels de chlorure et HCl pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

Afin de trouver un catalyseur d'alcoolyse alternatif au $Bi(OTf)_3$ pour la réaction one-pot de conversion du furfural en AL, à cause de sa réactivité sous condition d'hydrogénation (cf. : 1.8 Stabilité du triflate de bismuth sous condition d'hydrogénation), d'autres essais ont été menés sur des sels de chlorures.

Les conditions réactionnelles sont identiques aux conditions utilisées précédemment avec le $Bi(OTf)_3$, seule la quantité de catalyseur a été modifiée, nous avons utilisé 2 %mol. relatif à l'AF de sel de chlorure :

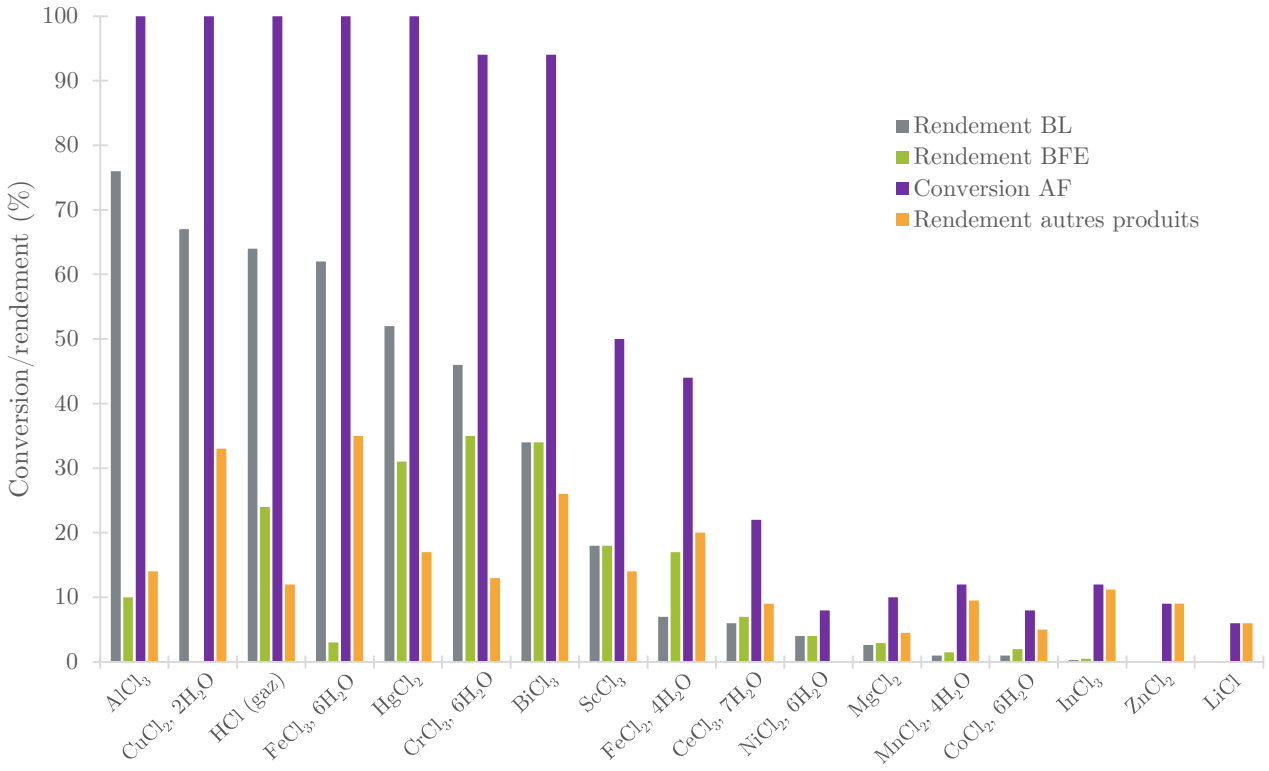


Figure 48 : Conversion de l'alcool furfurylique, rendement en 2-(butoxyméthyl)furane, butyl lévulinate et en autres produits issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de différents sels de chlorure (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

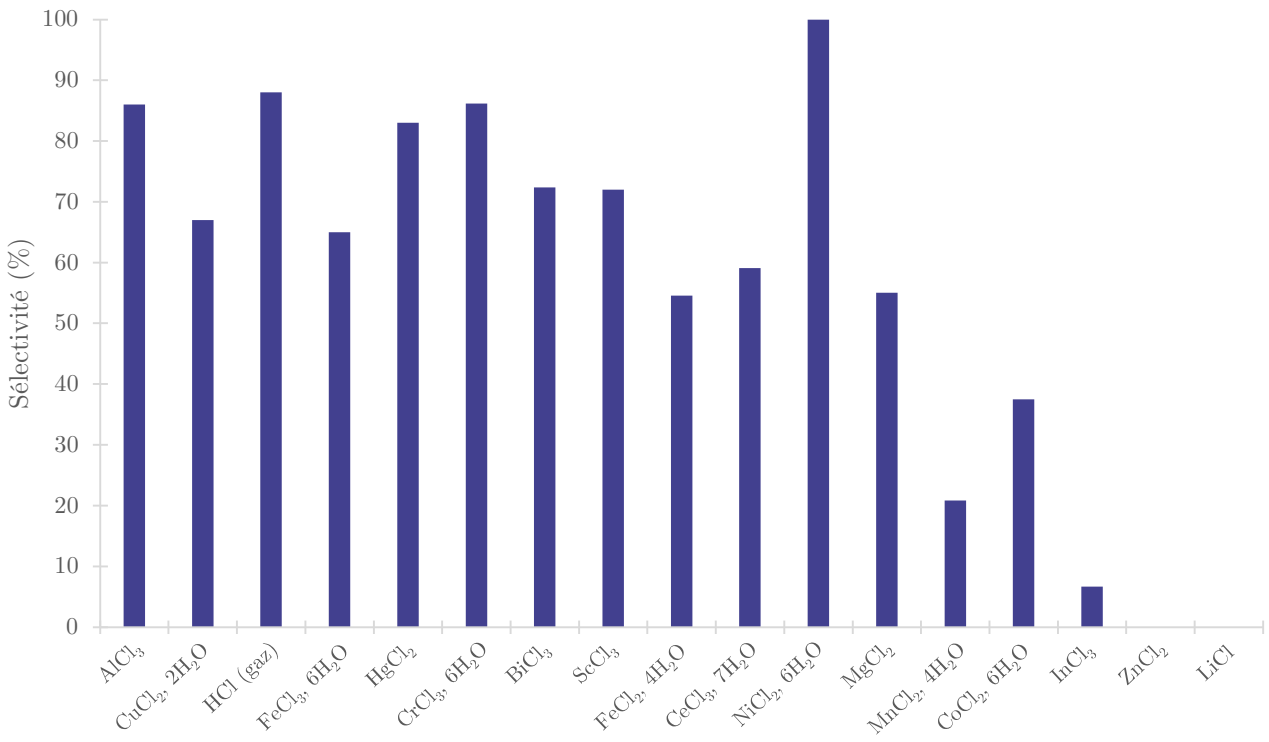


Figure 49 : Sommes des sélectivités en BFE et BL issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de différents sels de chlorure (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

Nous pouvons constater que de nombreux sels ne sont pas suffisamment actifs ou sélectifs (Figure 48 p151 ; Figure 49) :

$ScCl_3$; $FeCl_2$, $4H_2O$; $CeCl_3$, $7H_2O$; $NiCl_2$, $6H_2O$; $MgCl_2$; $MnCl_2$, $4H_2O$; $CoCl_2$, $6H_2O$; $InCl_3$; $ZnCl_2$ et LiCl sont des sels dont l'utilisation en tant que catalyseur ne permet pas d'obtenir une conversion supérieure à 50 % après 2 h de réaction. Leur activité moyenne est inférieure à $3{,}75.10^{-3}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ (environ 117 fois moins actif que le $Bi(OTf)_3$). Outre $ScCl_3$ et le $NiCl_2$, $6H_2O$, avec une somme de sélectivité en BFE et BL de 72 % et de 100 %, l'utilisation des catalyseurs cités précédemment ne permet pas d'atteindre une somme de sélectivité en BFE et BL supérieure à 59 %. Nous n'avons donc pas considéré avantageux d'utiliser ces catalyseurs pour la réaction d'alcoolyse de l'AF.

L'utilisation des catalyseurs $HgCl_2$; $CrCl_3$, $6H_2O$ et $BiCl_3$ permet d'obtenir une conversion de l'AF de 94 % minimum. Leur activité moyenne est comprise entre $7{,}10.10^{-3}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ et $6{,}60.10^{-3}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ (environ 62 fois moins actif que le $Bi(OTf)_3$). Cependant, le rendement en BL n'excède pas 52 %. Nous pouvons constater que l'utilisation d'$HgCl_2$ permet d'obtenir un rendement de 52 % en BL et de 31 % en BFE, ce qui montre qu'une grande partie du BFE formé n'est pas converti en BL. La sélectivité en BFE et BL obtenue est alors de 83 % ce qui est supérieur à la sélectivité obtenue avec l'utilisation de $Bi(OTf)_3$ dans ces conditions.

L'utilisation d'acide chlorhydrique gazeux dissout dans du *n*-butanol anhydre permet d'obtenir un rendement en BL de 64 %, supérieur à celui obtenu avec le $Bi(OTf)_3$. De plus, la perte maximum en polymère est de 12 %, ce qui est le plus bas taux obtenu, à conversion totale, parmi tous les catalyseurs testés.

Trois catalyseurs ont retenu notre attention :

$AlCl_3$; $CuCl_2$, $2H_2O$ et $FeCl_3$, $6H_2O$. En effet, l'utilisation de ces trois catalyseurs nous a permis d'obtenir une conversion totale de l'AF et des rendements en BL (de respectivement 76 %, 67 % et 64 %) supérieurs au rendement obtenu avec le $Bi(OTf)_3$ dans les mêmes conditions. Cependant, l'activité de ces catalyseurs ($3{,}22.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ pour $AlCl_3$, $9{,}68.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ pour $CuCl_2$, $2H_2O$, $6{,}80.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ pour $FeCl_3$, $6H_2O$) est plus faible que celle du $Bi(OTf)_3$ (environ 4,5 à 13,6 fois moins actif).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc étudier plus en détail ces trois catalyseurs pour la réaction de butanolyse de l'AF.

Le *n*-butanol possède une liaison -O-H, qui donne la possibilité d'une rupture ionique. Il est possible que l'acidité des sels utilisés permette de rompre cette liaison. La différence d'activité de chaque sel est alors liée à son acidité, puisque la réaction d'alcoolyse est catalysée par les acides. Il est également possible que la dégradation de ces sels libère dans le milieu réactionnel de l'acide chlorhydrique qui participe à la réaction. C'est alors la proportion de chaque sel à se dégrader dans le *n*-butanol qui détermine leurs différences d'activités. Dans ce dernier cas, il est alors préférable d'utiliser directement HCl ou un catalyseur fonctionnalisé stable en équilibre avec cet acide.

2.2 Études cinétiques de la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique en présence de sels de chlorure

2.2.1 Suivis cinétiques

Afin de sélectionner le catalyseur le plus adapté, nous avons effectué l'étude cinétique de l'alcoolyse de l'AF en présence des trois sels sélectionnés précédemment, $AlCl_3$; CuCl2, $2H_2O$ et $FeCl_3$, $6H_2O$.

Les conditions réactionnelles sont identiques aux précédentes.

Suivi cinétique de la butanolyse de l'alcool furfurylique en présence d'$AlCl_3$

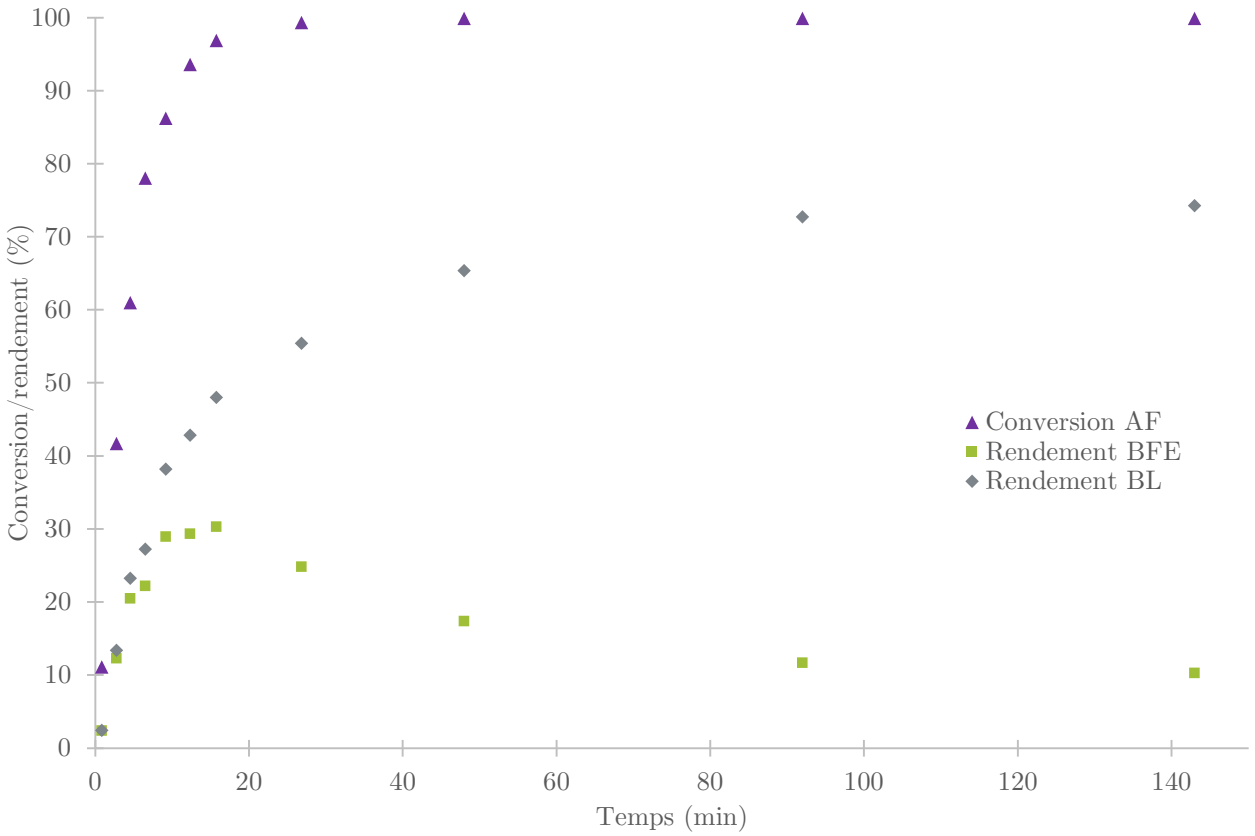


Figure 50 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $AlCl_3$ (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

L'alcoolyse de l'AF en présence d'$AlCl_3$ permet d'obtenir un rendement en BL de 73 % après 2 h de réaction (Figure 50). Nous pouvons cependant constater que tout le BFE formé n'est pas converti, son rendement est de 10 %. Cela nous indique que le rendement maximum théorique en BL, si nous ne considérons que le BFE comme intermédiaire, est de 83 %. De ce fait, ce catalyseur est plus sélectif que le $Bi(OTf)_3$, dont l'utilisation permet d'atteindre une sélectivité de 57 % en BL. Nous pouvons noter que la conversion de l'AF est beaucoup plus lente qu'avec $Bi(OTf)_3$ et que la réaction semble se stopper. En effet, la conversion du BF est stoppée après environ 96 min. Le modèle III développé précédemment ne peut pas être appliqué dans ce cas, car notre catalyseur semble se désactiver au fur et à mesure du temps.

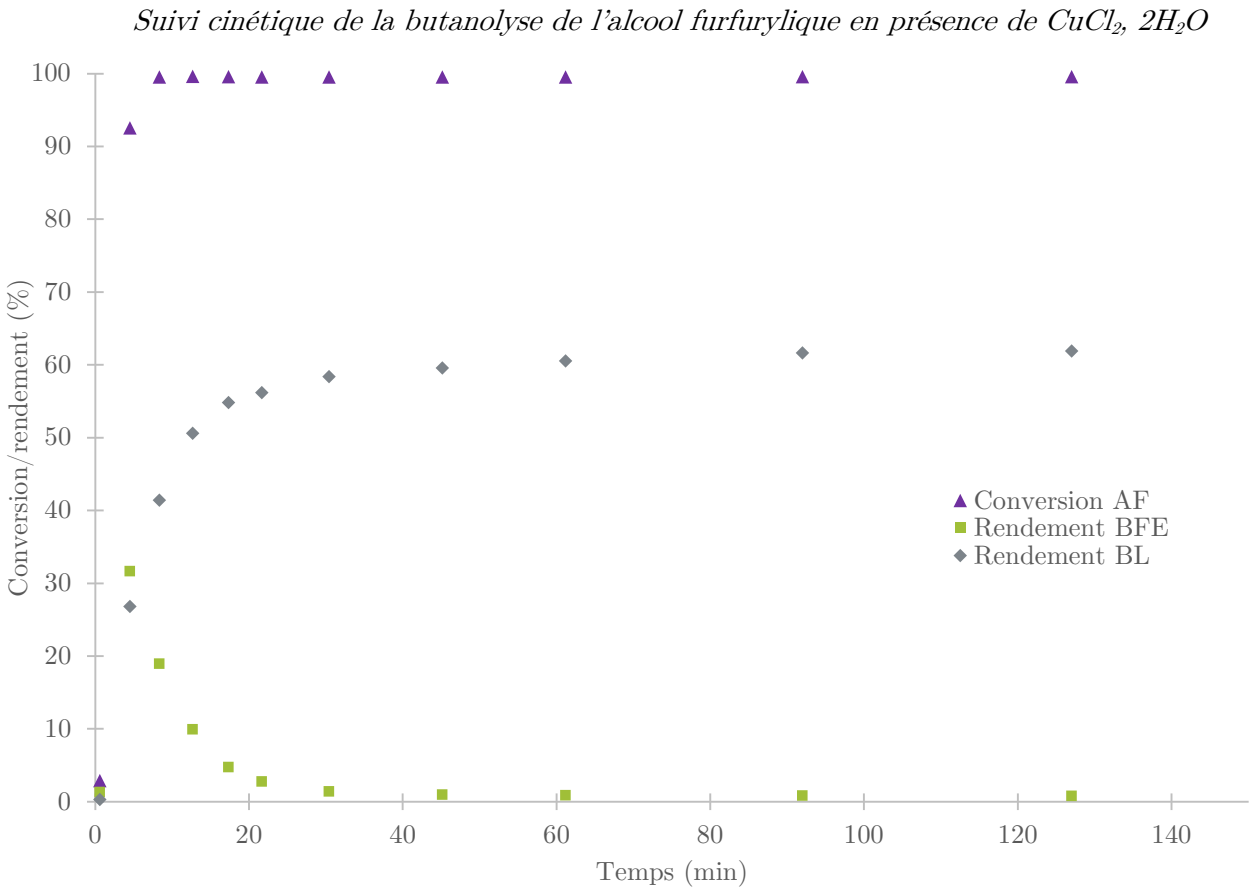


Figure 51 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $CuCl_2$, $2H_2O$ (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

L'utilisation de $CuCl_2$, $2H_2O$ permet d'atteindre, après 2 h de réaction, un rendement de 62 % en BL (Figure 51). Le rendement en autres produits formés atteint 34 %, ce catalyseur est donc moins sélectif qu'$AlCl_3$ (sélectivité de 83 %) mais reste plus sélectif que le $Bi(OTf)_3$ (sélectivité de 57 %).

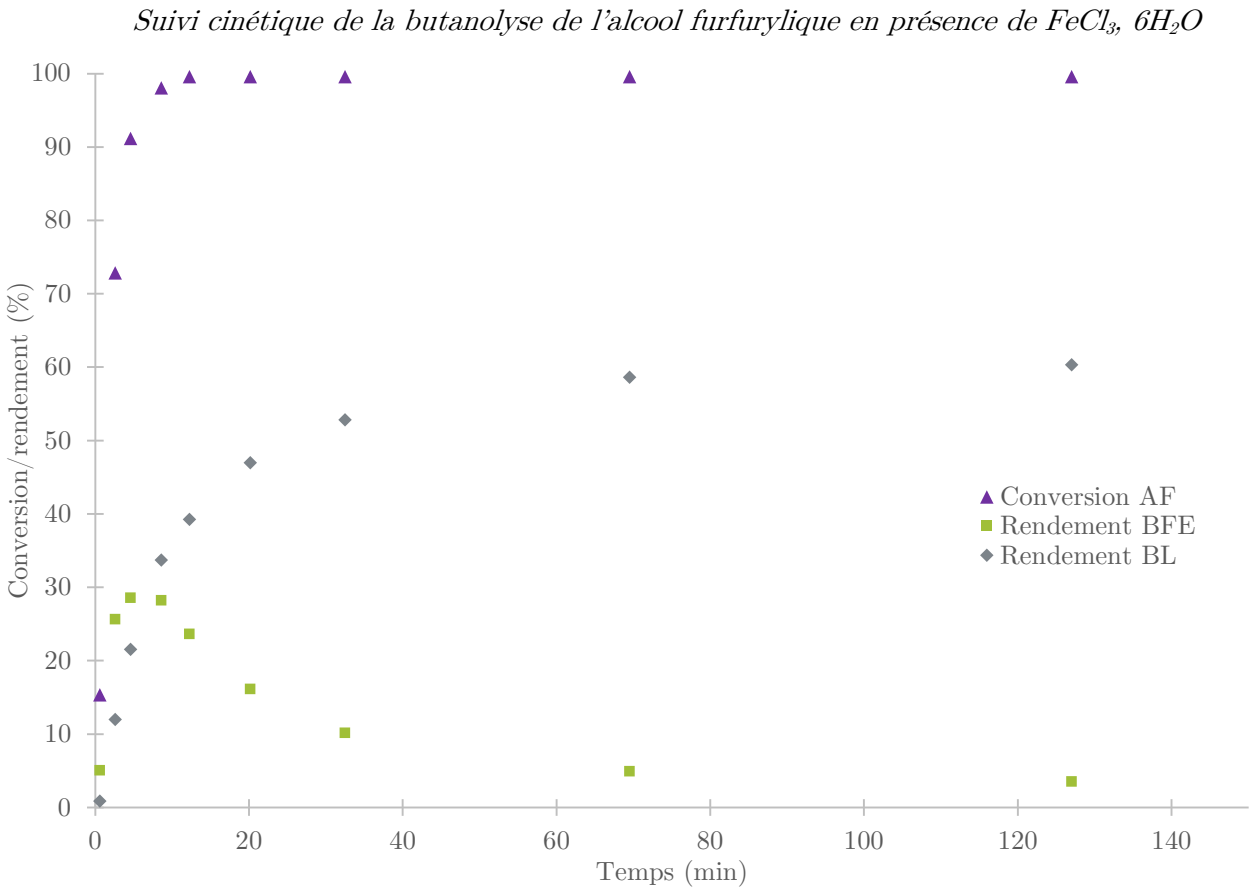


Figure 52 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $FeCl_3$, $6H_2O$ (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

L'utilisation de $FeCl_3$, 6H2O permet d'atteindre un rendement de 60 % en BL après 2 h de réaction (Figure 52), ce qui est équivalent au rendement obtenu avec le $Bi(OTf)_3$ (rendement de 57 %). Cependant, 4 % de BFE reste non converti, ce qui nous donne un rendement en autres produits de 36 %. L'observation des évolutions des quantités de produits formés nous montre que le $CuCl_2$, $2H_2O$ est plus actif et permet de convertir plus rapidement l'AF en BL.

Test de décomposition d'$AlCl_3$ avec un piège à gaz

Afin de vérifier si la désactivation de $AlCl_3$ est due à la formation d'HCl à la suite d'une réaction avec le *n*-butanol, ce sel a été placé dans du *n*-butanol. Cette solution a été placée dans un ballon, à reflux, surmontée d'un piège à gaz. Les gaz éventuellement émis bullent alors dans un bécher d'eau ultrapure dont le pH est contrôlé. Après 24 h de réaction à reflux, un solide blanc a alors précipité dans le mélange. Ce solide correspond à $Al(OH)_3$, forme la plus stable de l'aluminium.

Le pH de la solution aqueuse n'a pas diminué, cependant, des gouttes présentes en tête du réfrigérant avaient un pH d'environ 1. Ce qui nous confirme l'hypothèse que de l'HCl est émis lors de la mise en contact d'$AlCl_3$ et de *n*-butanol dans ces conditions.

2.2.2 Désactivation

Suivi cinétique de la butanolyse de l'alcool furfurylique catalysée par $AlCl_3$ en présence de Ru/Al_2O_3

Si nous désirons utiliser $AlCl_3$ en tant que catalyseur d'alcoolyse lors de la synthèse one-pot d'AL à partir du furfural, il est nécessaire de vérifier si celui-ci est compatible avec le catalyseur d'hydrogénation, Ru/Al_2O_3.

Nous avons pu constater qu'une désactivation du catalyseur $AlCl_3$ (présent seul) avait lieu car du BFE non converti était encore présent après 2 h de réaction lors de son utilisation pour la butanolyse de l'AF. Afin de vérifier l'influence du catalyseur d'hydrogénation Ru/Al_2O_3, une alcoolyse a été réalisé en présence de 2 %mol. d'$AlCl_3$ relatif à l'AF et de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de Ru relatif à l'AF).

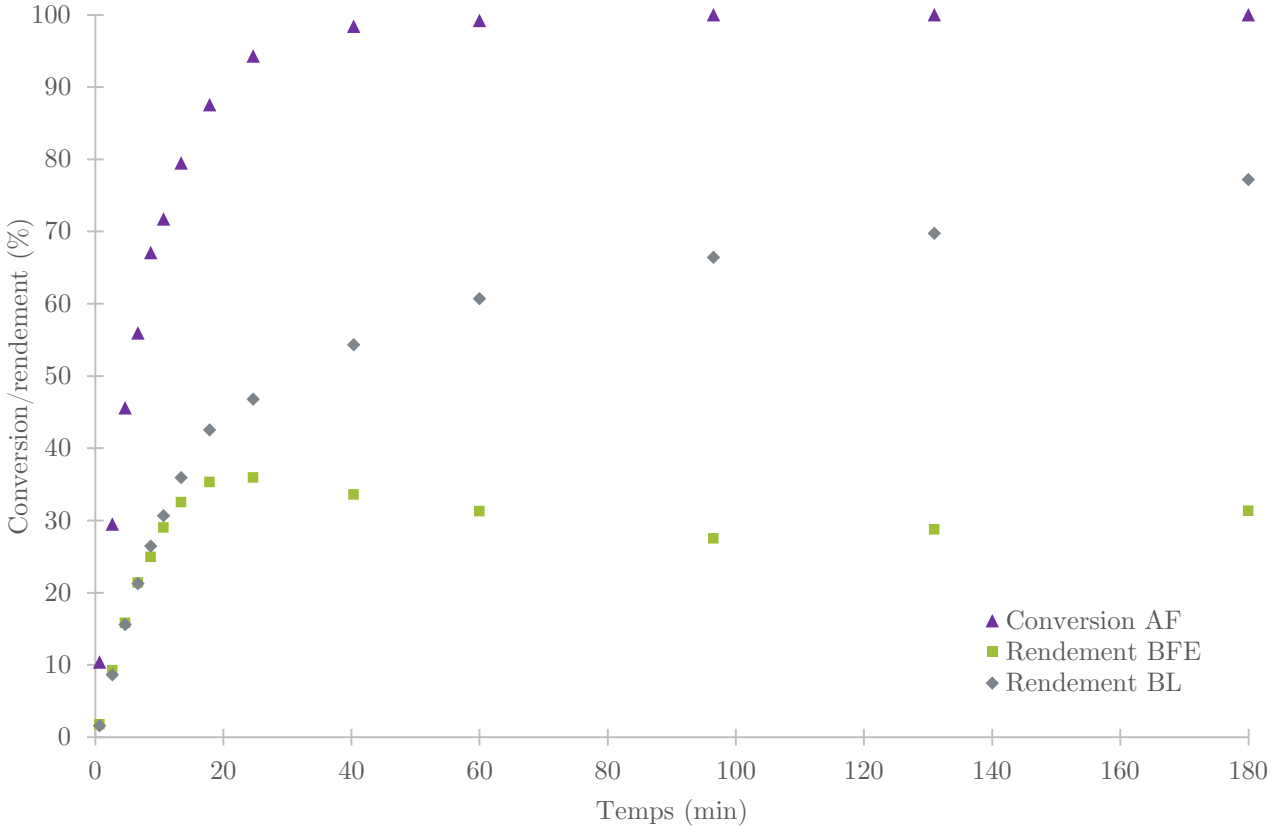


Figure 53 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $AlCl_3$ (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) et de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

L'activité moyenne d'$AlCl_3$ est de $3{,}22.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$ utilisé seul, en combinaison avec le Ru/Al_2O_3 elle est de $1{,}29.10^{-2}$ $mol.s^{-1}.mol^{-1}_{catalyseur}$. Nous pouvons constater que l'activité d'$AlCl_3$ a nettement diminuée par rapport à ce que nous avions observé avec l'utilisation d'$AlCl_3$ seul (2,5 fois moins actif).

Le rendement en BL est de 60 % après 2 h de réaction et de 28 % pour le BFE (Figure 53). Le rendement maximum théorique en BL est donc de 88 %, ce qui est équivalent à l'utilisation d'$AlCl_3$ seul. Cependant la sélectivité en BFE est plus élevée, après 130 min de réaction, elle est de 10 % avec $AlCl_3$ seul et de 27 % en présence de Ru/Al_2O_3.

Une expérience menée en présence de Ru/Al_2O_3 seul, en tant que catalyseur d'alcoolyse, ne nous a pas permis de convertir l'AF dans ces conditions. Nous pouvons donc conclure que le Ru/Al_2O_3 influence négativement l'activité d'$AlCl_3$ en tant que catalyseur pour l'alcoolyse de l'AF dans le *n*-butanol.

Suivi cinétique de la butanolyse de l'alcool furfurylique catalysée par $AlCl_3$ traité

Pour vérifier si le Ru/Al_2O_3 influence les performances du catalyseur d'alcoolyse $AlCl_3$ uniquement en mélange, nous avons mis en contact du Ru/Al_2O_3 avec une solution d'$AlCl_3$ dans du *n*-butanol à reflux pendant 24 h. Le Ru/Al_2O_3 est ensuite soutiré de notre solution par filtration.

Cette solution a ensuite été utilisée en tant que catalyseur d'une réaction de butanolyse d'AF. La quantité de solution a été fixée pour obtenir une quantité théorique de 2 %mol. d'$AlCl_3$ par rapport à l'AF dans les mêmes conditions réactionnelles que précédemment.

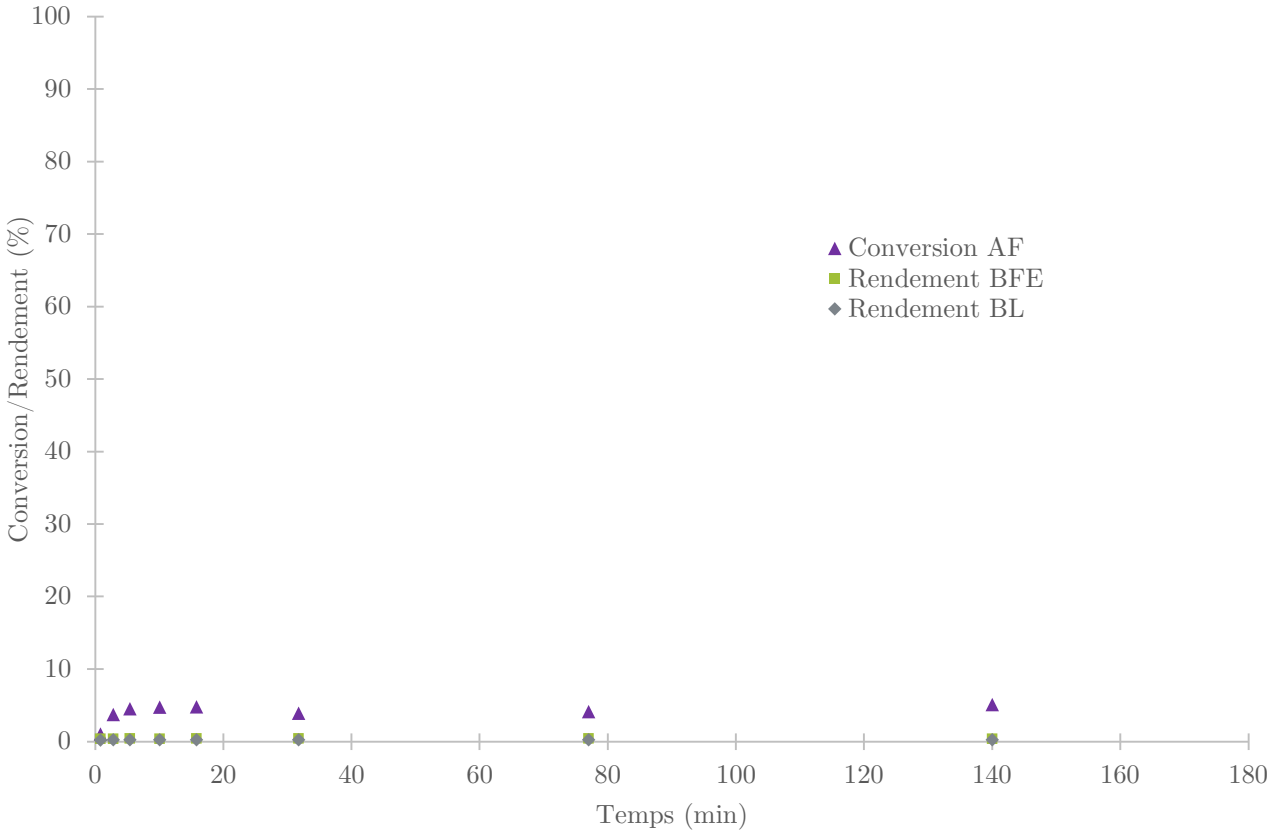


Figure 54 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $AlCl_3$ traité (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

Nous pouvons constater que peu d'AF est converti (Figure 54), 5 % maximum et aucune trace de BL ou de BFE n'a été détecté. L'activité d'$AlCl_3$ est donc fortement impactée dans ces conditions.

Suivi cinétique de la butanolyse de l'alcool furfurylique catalysée par $CuCl_2$, $2H_2O$ en présence de Ru/Al_2O_3

Tout comme pour l'$AlCl_3$, du $CuCl_2$, $2H_2O$ a été utilisé comme catalyseur en présence de Ru/Al_2O_3 pour vérifier si ces catalyseurs sont compatibles.

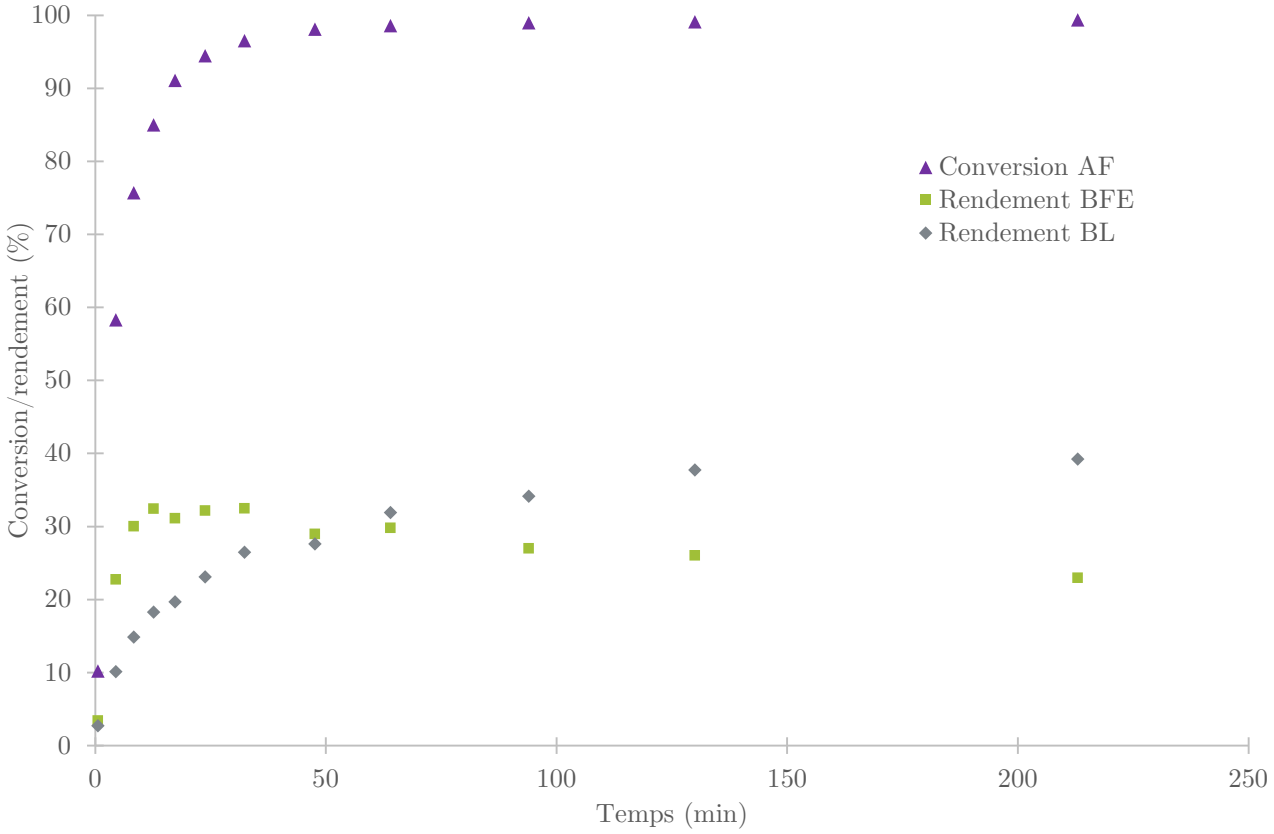


Figure 55 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence de $CuCl_2$, $2H_2O$ (2 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) et de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

Nous pouvons constater les mêmes effets que ceux observés avec $AlCl_3$ (Figure 54, p158). Le rendement en BL obtenu est d'environ 36 % après 2 h de réaction et de 27 % pour le BFE (Figure 55). Ce qui nous permet d'établir un bilan maximal théorique de 63 % en BL, contre 62 % avec le $CuCl_2$, $2H_2O$ seul. Nous ne produisons donc pas plus d'autres produits (polymères) en utilisant $CuCl_2$, $2H_2O$ en présence de Ru/Al_2O_3, seule l'activité de ce catalyseur d'alcoolyse est impactée par le Ru/Al_2O_3.

2.2.3 Utilisation d'HCl en tant que catalyseur pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

Afin de vérifier la possible utilisation d'HCl comme catalyseur pour la réaction de butanolyse de l'AF, un suivi cinétique de la conversion d'AF en BL a été effectué en présence de 0,6 %mol. d'HCl relativement à l'AF dans des conditions de température et concentration en AF similaires aux expériences précédentes.

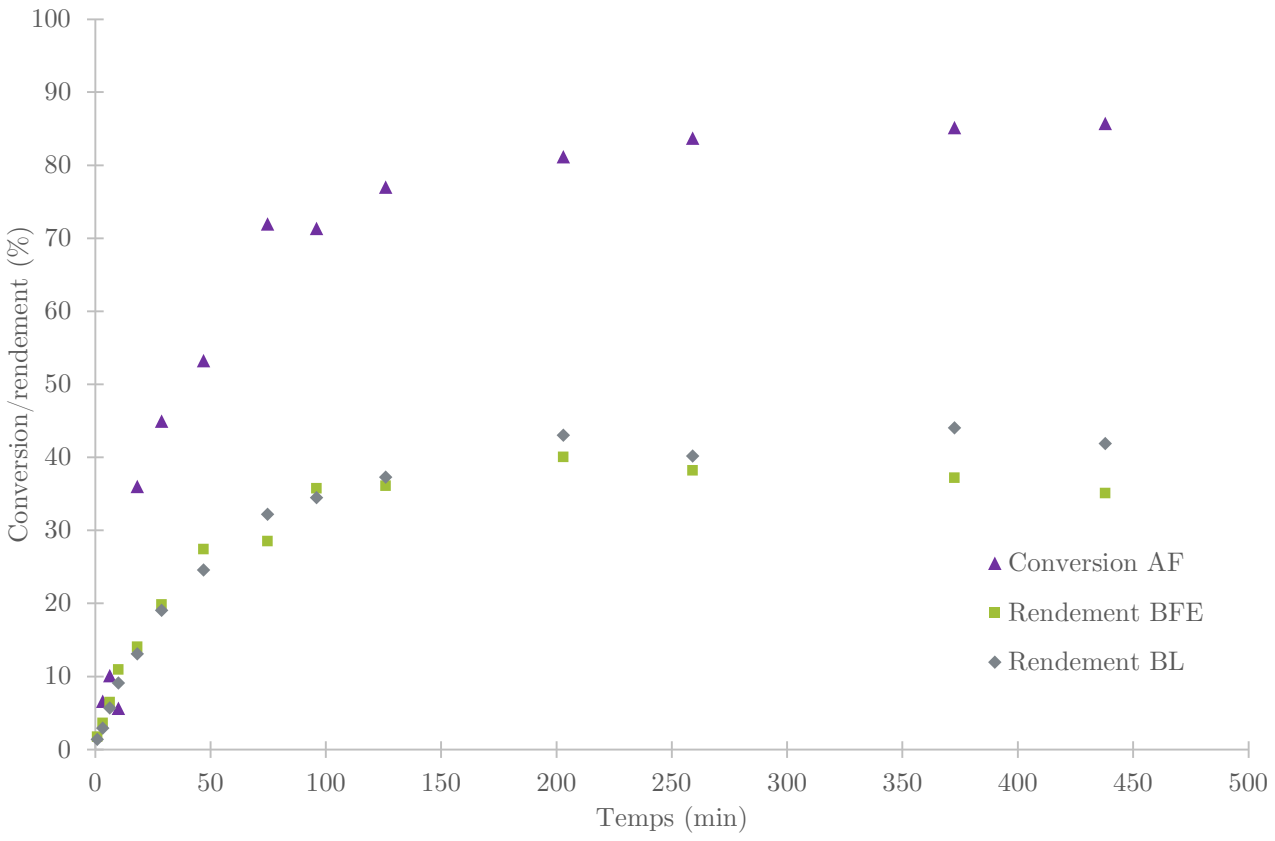


Figure 56 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence d'HCl (0,58 %mol. relatif à l'alcool furfurylique) à T = 117 °C.

Nous pouvons constater que la conversion de l'AF n'est pas totale, elle est d'environ 85 % après 6 h de réaction (Figure 56). Il semble donc que l'activité du catalyseur diminue au cours du temps. Il est fort probable que l'HCl dissout soit libéré sous forme de gaz et ne reste pas dans notre milieu réactionnel.

Les sélectivités en BFE et BL sont équivalentes au cours du temps, et leur rendement avoisine 40 % après 3 h de réaction. Plus aucune production ou conversion de BFE ou de BL n'est observée, ce qui corrobore l'hypothèse d'une perte du catalyseur. Aucun résidu solide n'est observé dans notre milieu, cela signifie que la polymérisation d'AF est modérée, nous pouvons constater cet effet sur la sélectivité en BFE et BL. En effet, nous obtenons une sélectivité d'environ 50 % pour chacun de ces composés.

De ce fait, il est possible d'utiliser de l'HCl en tant que catalyseur afin d'obtenir une sélectivité élevée en BL, cependant, il serait nécessaire d'utiliser un système de recyclage adéquat ou un milieu clos pour augmenter le temps de contact entre ce gaz et notre milieu réactionnel.

Nous avons réalisé cette même réaction dans un réacteur Ace clos. Après 2 h de réaction, la conversion de l'AF est totale. Nous n'observons pas de polymères solides formés, bien que la solution se soit nettement plus coloré que précédemment. Nous obtenons des rendements en BFE et BL de 46 % et 47 %. Ce qui nous donne un rendement maximum théorique en BL de 93 %. Nous avons tenté d'ajouter une quantité supplémentaire d'HCl pour convertir le BFE restant, aucune réaction n'a été détecté. Il semble donc que ce catalyseur d'alcoolyse nous permette d'obtenir un mélange stœchiométrique de BFE et BL lors de la conversion de l'AF. Cela corrobore l'hypothèse que la perte d'activité soit due au dégazage de l'HCl dans un système ouvert.

2.3 Utilisation d'hydrochlorure de bétaïne pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique

Afin de pallier au désavantage de la désactivation des sels de chlorure, due à leur dégradation et libération d'HCl, tout en gardant la sélectivité de ce gaz (cf. : 2.2.3 Utilisation d'HCl en tant que catalyseur pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique), nous avons choisi d'étudier l'utilisation d'hydrochlorure de bétaïne (Schéma 47) en tant que catalyseur de butanolyse.

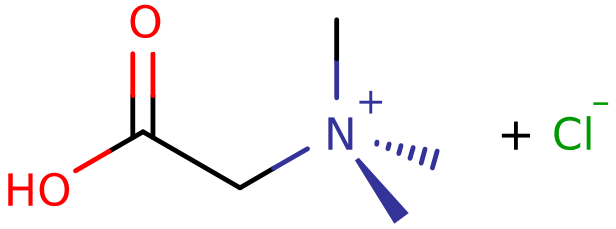


Schéma 47 : Molécule d'hydrochlorure de bétaïne.

L'hydrochlorure de bétaïne est faiblement soluble dans le *n*-butanol. Afin de vérifier si l'hydrochlorure de bétaïne non dissoute (sous forme solide) dans le *n*-butanol participe à la réaction, deux suivis cinétiques différents ont été réalisés.

Le premier essai a été effectué dans du *n*-butanol ayant été préalablement saturé en hydrochlorure de bétaïne puis filtré. Ne laissant, en tant que catalyseur, que l'hydrochlorure de bétaïne en solution. Une quantité d'AF correspondant à 10 %mass. de la solution obtenue a alors été ajouté à celle-ci. Le second essai a été réalisé dans des conditions identiques mais en présence d'un excès d'hydrochlorure de bétaïne qui reste donc à l'état solide dans le milieu.

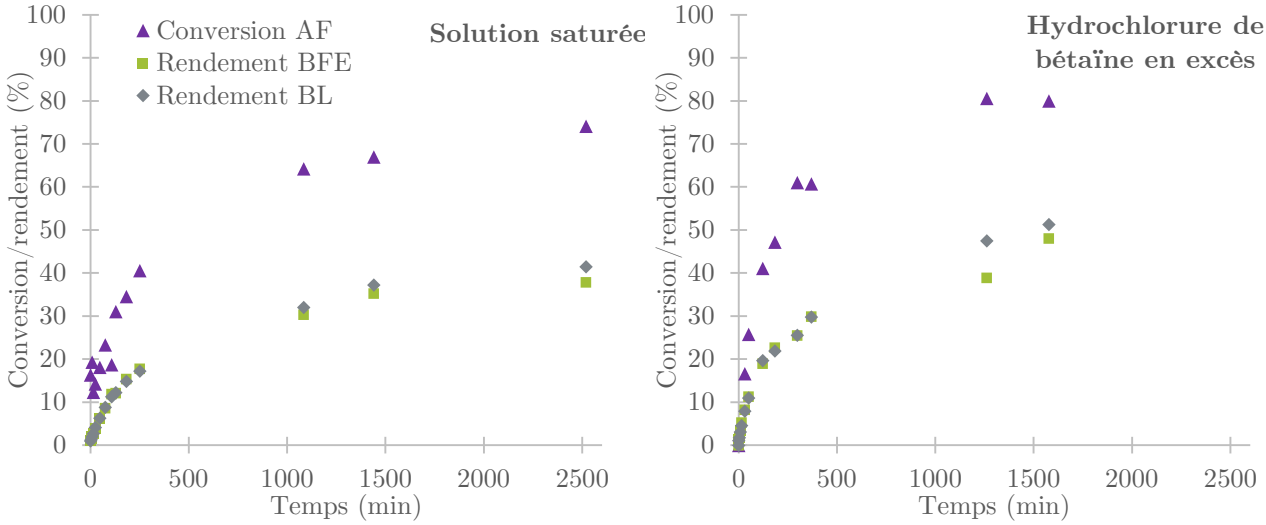


Figure 57 : Évolution de la conversion de l'alcool furfurylique, des rendements en 2-(butoxyméthyl)furane et butyl lévulinate issus de la réaction d'alcoolyse entre l'alcool furfurylique (10 %mass.) et le n-butanol en présence d'hydrochlorure de bétaïne à T = 117 °C.

Tout d'abord, nous pouvons constater que les sélectivités en BFE et BL sont identiques dans les deux cas (Figure 57), au cours du temps et également identiques à celles observées en présence d'HCl

(Figure 56, p160). Il n'y a donc pas de dégradation d'AF supplémentaire en présence d'un excès d'hydrochlorure de bétaïne.

La différence principale réside dans la conversion de l'AF, elle est de 74 % après 2 500 min de réaction sans hydrochlorure de bétaïne solide et de 80 % après 1 250 min de réaction en présence d'un excès d'hydrochlorure de bétaïne. Nous pouvons donc constater que ce catalyseur est également actif sous sa forme solide, ou que l'AF permet de dissoudre une plus grande quantité d'hydrochlorure de bétaïne dans le milieu. En effet, nous avons utilisé une solution de *n*-butanol saturée en hydrochlorure de bétaïne dans le premier cas, à laquelle nous avons ajouté de l'AF et ajouté un excès d'hydrochlorure de bétaïne dans le second cas.

Contrairement à l'utilisation de certains catalyseurs hétérogène, nous n'avons pas observé de coloration de surface de l'hydrochlorure de bétaine solide, ce qui nous laisse à penser qu'aucune réaction de polymérisation n'a lieu en surface ou que les éventuels polymères formés restent dissous en solution.

Afin de vérifier la stabilité de l'hydrochlorure de bétaïne sous condition d'hydrogénation, pour pourvoir l'utiliser en tant que catalyseur d'alcoolyse pour la réaction de conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate, une solution de *n*-butanol saturée à 117 °C en hydrochlorure de bétaïne a été placée sous 50 bar de dihydrogène en présence de Ru/Al_2O_3 pendant 24 h. La solution a ensuite été filtrée pour séparer le Ru/Al_2O_3 de la phase liquide. Le mélange a ensuite été placé sous reflux et de l'AF y a été ajouté (10 %mass.). Aucune conversion de l'AF n'a été relevée, même après plusieurs heures. Cela signifie que l'intégrité de l'hydrochlorure de bétaïne a été altérée sous conditions d'hydrogénation.

2.4 Utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la butanolyse de l'alcool furfurylique

Excepté l'hydrochlorure de bétaïne solide, tous les catalyseurs utilisés jusqu'à présent pour la réaction d'alcoolyse de l'AF ont été des catalyseurs homogènes, solubles dans l'alcool. L'avantage d'utiliser des catalyseurs hétérogènes est leur facilité de séparation du milieu réactionnel. Cela est un avantage certain, surtout si ceux-ci sont utilisés en réaction one-pot de conversion du furfural en AL.

Nous avons donc réalisé quelques expériences d'alcoolyse en présence de catalyseurs acides hétérogènes :

Tableau 18 : Conversion d'alcool furfurylique (10 %mass.) en butyl lévulinate dans le n-butanol à 117 °C (reflux) en présence de différents catalyseurs hétérogènes pendant 2 h.

Entrée	Catalyseur	%mol. (relatif à l'AF)	Conversion AF (%)	Rendement BFE (%)	Rendement BL (%)
1	Aquivion P98S	1	100	/	61
2	Aquivion PW98S recyclé	/	66	20	18
3	Aquivion PW98S modifié	1	100	/	33
4	Aquivion PW98S modifié recyclé	/	47	/	15
5	Amberlyst 15	1	31	10	14
6	Amberlyst 15 recyclé	/	31	3	2
7	HZSM-5	0,778 g	96	65	24
8	ZSM-5	0,7156 g	/	/	/

L'utilisation d'aquivion PW98S (entrée 1, Tableau 18) nous a permis de convertir l'intégralité de l'AF et de former une quantité de BL équivalente à celle formée avec l'utilisation de $Bi(OTf)_3$. Une polymérisation de surface, qu'il n'est pas possible d'éliminer avec un lavage au n-butanol, diminue l'efficacité de ce catalyseur et impacte les résultats d'un recyclage (entrée 2, Tableau 18). La conversion de l'AF n'est alors plus totale après 2 h de réaction et un rendement de moins de 20 % en BL est atteint. Pour vérifier le comportement de l'aquivion PW98S nous l'avons placé dans du *n*-butanol à reflux. Après avoir placé ce catalyseur frais 24 h à reflux dans du *n*-butanol, nous avons constaté que des résidus étaient présents dans le liquide et que le catalyseur, une fois séché, a vu sa masse augmenter d'environ 130 % et s'est très légèrement coloré en brun.

Afin d'augmenter la recyclabilité et l'activité de l'aquivion PW98S, nous avons tenté de modifier ce catalyseur en y imprégnant du $Bi(OTf)_3$ (entrée 3, Tableau 18). Nous constatons alors que tout l'AF est converti après 2h de réaction, mais le rendement en BL est de 33 %, soit deux fois moins qu'avec l'aquivion PW98S non modifié. Nous avons formé une grande quantité de polymères. Le recyclage de ce catalyseur (entrée 4, Tableau 18), subit les mêmes effets que le recyclage de l'aquivion PW98S non modifié.

Nous avons également effectué des expériences avec de l'amberlyst 15 comme catalyseur d'alcoolyse (entré 5, Tableau 18). La conversion de l'AF atteint 31 % après 2 h et les rendements en BFE et BL sont respectivement de 10 % et 14 %. L'efficacité de ce catalyseur est moindre que celle de l'aquivion PW98S. Le recyclage de ce catalyseur (entrée 6, Tableau 18), nous montre une conversion équivalente

de l'AF après 2 h de réaction, mais les rendements en BFE et BL chutent, respectivement à 3 % et 2 %.

Deux réactions ont été réalisées en présence de zéolithes (entrées 7 et 8, Tableau 18, p164). La zéolithe HZSM-5, acide, nous a permis d'obtenir un rendement en BFE de 65 % et un rendement de BL de 24 %, soit un rendement théorique maximal en BL de 89 %, ce qui est supérieur à ce qui a été observé précédemment. Cependant, la faible conversion du BFE nous indique que ce catalyseur n'est pas suffisamment actif pour cette réaction. Nous n'avons observé aucune réaction en présence d'une zéolithe simple comme ZSM-5.

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour la réaction d'alcoolyse est une voie à privilégier pour la réaction one-pot étant donné la facilité à séparer ce type de catalyseur du milieu réactionnel. Néanmoins, l'instabilité des catalyseurs et la polymérisation de l'AF à leur surface sont des freins à leur utilisation dans des conditions où la concentration en AF est élevée, comme nous l'avons vu en partie Bibliographie.

3 Conclusion

L'alcoolyse de l'AF est une réaction nécessitant l'utilisation d'un catalyseur acide. Cependant, la réaction de polymérisation de l'AF a également lieu en présence de tels catalyseurs. Cette polymérisation est le principal verrou et engrange la plus grande perte de réactif dans cette réaction, dont la sélectivité est un point critique.

Le $Bi(OTf)_3$, est un catalyseur possédant la plus haute activité des catalyseurs testés, néanmoins, la perte d'AF due à sa polymérisation reste importante. L'utilisation de ce catalyseur nous a permis d'en apprendre plus sur le mécanisme régissant cette conversion. Nous avons également pu établir un modèle cinétique permettant d'évaluer et de comparer les vitesses de réactions dans différentes conditions.

L'utilisation de sels métalliques de chlore comme $AlCl_3$, $CuCl_2$, H_2O ou $FeCl_3$, $6H_2O$ nous a permis de constater que les mécanismes réactionnels étaient semblables à celui du $Bi(OTf)_3$. Cependant, ces catalyseurs sont soumis à une désactivation et leur activité est plus faible que celle du $Bi(OTf)_3$, bien que la sélectivité soit plus élevée avec ces catalyseurs. L'utilisation d'HCl nous permet également d'obtenir une bonne sélectivité (50 % de BFE et 50 % de BL), mais ce gaz ne reste pas dissous dans le milieu réactionnel dans nos conditions.

L'utilisation d'hydrochlorure de bétaïne semble être une bonne alternative, l'activité de ce catalyseur est certes faible, mais les sélectivités envers le BFE et le BL sont équivalentes à celles observées en présence d'HCl.

Les catalyseurs hétérogènes testés pourraient permettre de faciliter leur séparation du milieu réactionnel, malheureusement leur faible activité ou leur incapacité à recyclés à la suite d'un lavage simple est un point qui ne nous permet pas d'envisager leur utilisation pour la suite de nos travaux.

Nous n'avons, pour le moment, pas réussi à trouver un catalyseur résistant aux conditions d'hydrogénation en présence de Ru/Al_2O_3. Cela sera une problématique importante pour la suite de notre étude. Mais des catalyseurs prometteurs, comme $AlCl_3$, l'hydrochlorure de bétaïne ou même HCl gazeux, peuvent être une piste d'optimisation et d'amélioration de la formation d'AL à partir d'AF.

Le schéma réactionnel de l'alcoolyse de l'AF en présence de *n*-butanol peut être résumé par le schéma suivant :

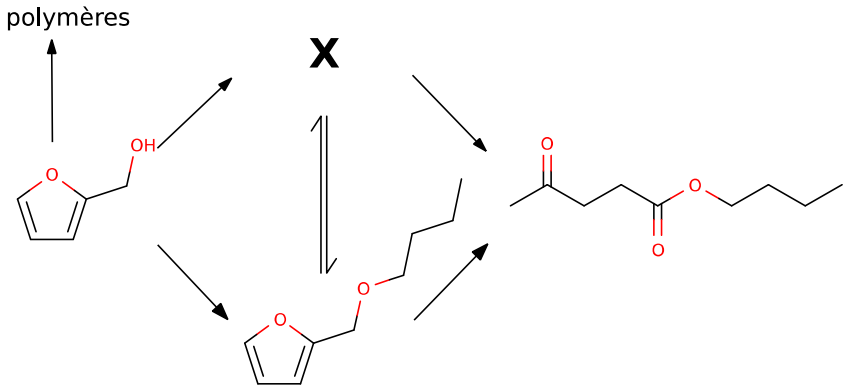


Figure 58 : Schéma global des principales réactions ayant lieu lors de l'alcoolyse de l'alcool furfurylique en présence d'un catalyseur acide et de n-butanol.

Chapitre III : Formation d'alkyl lévulinate à partir du furfural par la méthode one-pot

« Tout obstacle est détruit par la rigueur. »

Léonard De Vinci

1 Dégradation des produits et réactifs

L'objectif de cette thèse est de synthétiser en one-pot des AL à partir du furfural. Pour optimiser au mieux cette conversion, il est nécessaire de déterminer les différentes interactions et réactions ayant lieu au sein du milieu réactionnel. Une partie de ces réactions ont été étudiées dans les précédents chapitres (cf. : Chapitre I 2.2 Expériences préliminaires ; Chapitre II 1.8 Stabilité du triflate de bismuth sous condition d'hydrogénation).

1.1 Impact des catalyseurs d'hydrogénation sur le furfural et l'alcool furfurylique

Afin de vérifier l'impact des catalyseurs d'hydrogénation sur le furfural et l'AF, différentes expériences où ceux-ci ont été mis en contact à reflux ont été réalisées :

Tableau 19 : Produits formés par conversion de furfural ou d'alcool furfurylique (10 %mass.) dans le n-butanol anhydre à reflux (117 °C), en présence de catalyseurs d'hydrogénation (Ru/C ou Ru/Al_2O_3, 0,5 %mol. de ruthénium relatif au réactif), sous pression atmosphérique d'azote pendant 2 h.

			Rendement (%)	
Entrée	**Réactif**	**Catalyseur**	**2-DBMF**	**AF**
1	furfural	Aucun	1	/
2	furfural	Ru/C	49	4
3	furfural	Ru/Al_2O_3	/	10
4	AF	Aucun	/	/
5	AF	Ru/C	/	/
6	AF	Ru/Al_2O_3	/	/

Nous pouvons constater qu'en l'absence de catalyseur (Entrée 1, Tableau 19), seules des traces de 2-DBMF sont détectées. La présence de Ru/C (Entrée 2, Tableau 19) permet d'obtenir un rendement de 49 % en 2-DBMF et de 4 % en AF, ce qui indique qu'un transfert d'hydrogène a eu lieu entre le *n*-butanol et le furfural. En présence de Ru/Al_2O_3 (Entrée 3, Tableau 19), aucune trace d'acétal n'a été détectée et un rendement de 10 % en AF est obtenu.

Pour l'AF, aucune réaction ou dégradation n'a été observée quel que soit le catalyseur employé (Entrées 4, 5 et 6, Tableau 19). À pression atmosphérique et sans dihydrogène, il semble que les catalyseurs d'hydrogénation soient inactifs vis-à-vis de l'AF dans le *n*-butanol.

Outre la formation de 2-DBMF, réversible, les réactifs clefs de la réaction one-pot de conversion du furfural en AL ne sont pas dégradés ou converti en autres produits.

1.2 Conversion du butyl lévulinate en présence de triflate de bismuth

Pour vérifier si le BL ne se dégrade pas ou ne se converti pas en autre produit en présence d'un catalyseur acide, nous avons réalisé une expérience à reflux. Du BL (16,3 %mass., correspondant à une conversion totale d'une concentration de 10 %mass. d'AF en BL) a été mélangé à du *n*-butanol anhydre en présence de $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. relatif au BL) pendant 2 h.

Le mélange réactionnel s'est alors très légèrement coloré en jaune, mais d'un point de vue analytique aucune conversion n'a été observée. La coloration est surement due à la conversion d'une impureté présente dans le BL commercial utilisé. Nous pouvons donc conclure que le BL est stable en présence d'un catalyseur acide comme le $Bi(OTf)_3$ dans ces conditions.

1.3 Conversion du furfural en présence de triflate de bismuth

Pour déterminer le comportement du furfural (10 %mass.) dans le *n*-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$, différents profils cinétiques ont été réalisés en variant la quantité de $Bi(OTf)_3$ (de 0,05 %mol. à 1,3 %mol. relatif au furfural) à reflux :

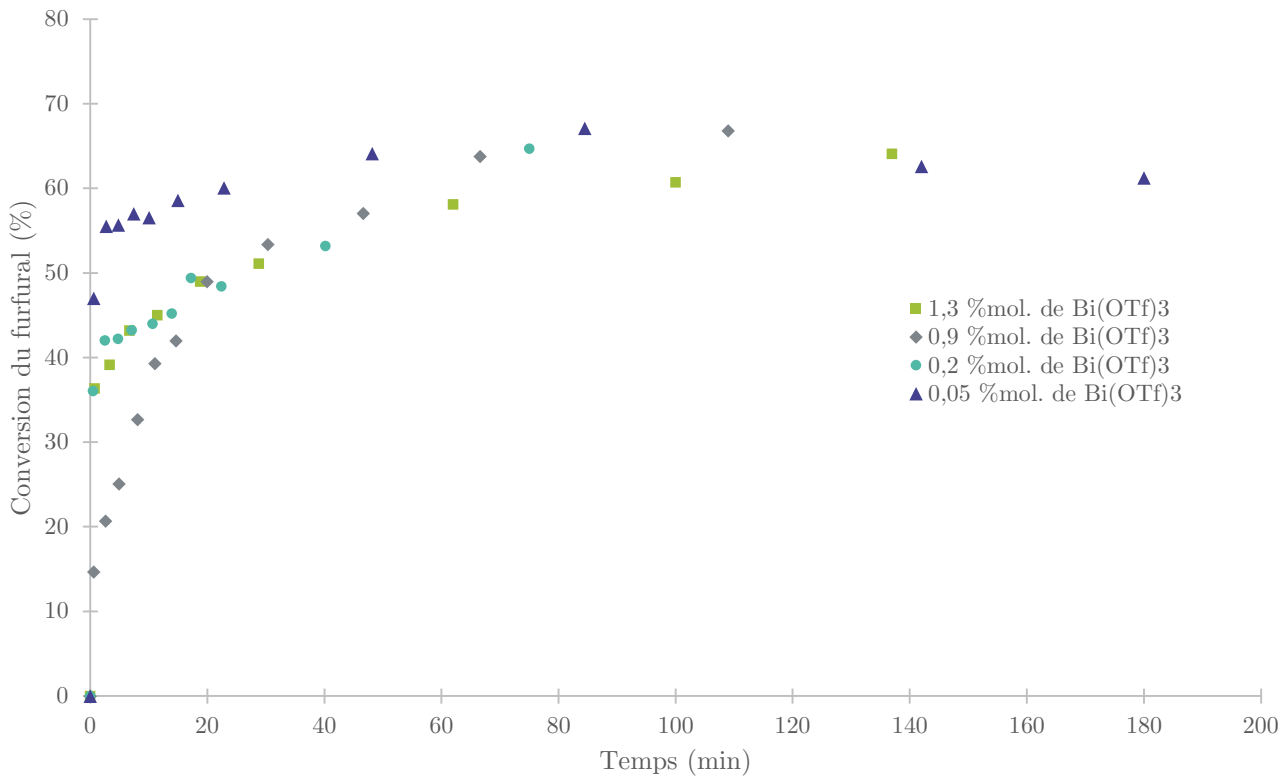


Figure 59 : Évolution de la conversion du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de différents %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural, à reflux (T = 117 °C).

Nous pouvons constater que la conversion du furfural est la plus rapide en présence d'un taux de $Bi(OTf)_3$ de 0,05 %mol. (Figure 59). L'évolution de la conversion du furfural est équivalente avec les trois autres teneurs de $Bi(OTf)_3$ étudiées. Cette différence semble contre-intuitive car généralement, plus la quantité de catalyseur acide utilisée est grande, plus la réaction est rapide.

Dans notre cas, plusieurs réactions sont en compétition, la formation d'humines et la formation de 2-DBMF (Schéma 48).

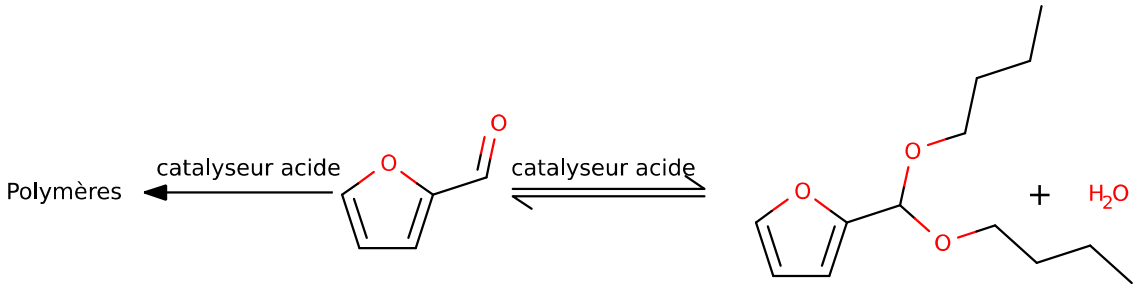


Schéma 48 : Schéma réactionnel de la dégradation du furfural en présence d'un catalyseur acide dans le n-butanol.

Nous allons donc maintenant nous intéresser à l'évolution du rendement en 2-DBMF et en autres produits au cours du temps :

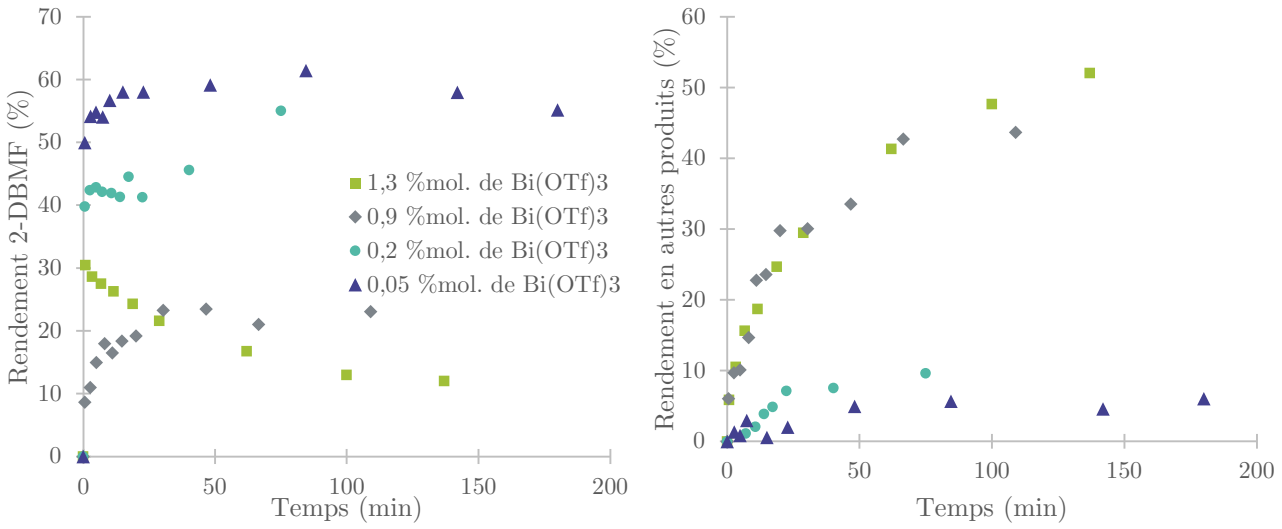


Figure 60 : Évolution du rendement en 2-DBMF et en autres produits lors de la conversion du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de différents %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural, à reflux (T = 117 °C).

La formation de 2-DBMF est la plus rapide et la plus grande en présence de 0,05 %mol. de $Bi(OTf)_3$ (58 % de rendement et sélectivité totale après 15 min de réaction) (Figure 60). À l'inverse, plus la teneur en $Bi(OTf)_3$ augmente, plus la quantité de 2-DBMF formée est faible. Cela s'explique par la compétition entre la polymérisation du furfural et la formation du 2-DBMF. Pour les teneurs en $Bi(OTf)_3$ de 0,9 %mol. et 1,3 %mol., nous constatons que le 2-DBMF est formé puis est de nouveau converti en furfural, qui est dégradé par la suite.

Nous pouvons constater que la différence entre la conversion du furfural et le rendement en 2-DBMF, qui correspond à la formation d'humines, est faible pour les taux de 0,05 %mol. et 0,2 %mol. de $Bi(OTf)_3$, cela signifie que la polymérisation du furfural est quasiment nulle. Pour des taux supérieurs de 0,9 % et 1,3 % de $Bi(OTf)_3$, la polymérisation n'est plus négligeable. Après 2 h de réaction, près de 50 % du furfural présent au départ est perdu.

Nous pouvons donc déterminer de cette série d'expériences que la quantité de catalyseur acide utilisée a une grande influence sur la conversion du furfural en humines et 2-DBMF. Un taux bas en $Bi(OTf)_3$

(0,05 %mol.) permet de convertir rapidement le furfural en 2-DBMF, le protégeant ainsi et empêchant la majorité du furfural de se dégrader. À partir d'un taux de 0,9 %mol. de $Bi(OTf)_3$, la dégradation du furfural devient plus importante que l'équilibre d'acétalisation, de ce fait, l'acétal (2-DBMF) produit se reconverti de nouveau en furfural pour se dégrader.

1.4 Stabilité des alkyls lévulinates sous conditions d'hydrogénation

1.4.1 Hydrogénation du butyl lévulinate en présence de Ru/C

Une expérience a été effectuée en mélangeant 3,9 g de BL avec 20 g de *n*-butanol en présence de Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif au BL). Le tout a été placé dans un réacteur Parr sous une pression de 50 bar de dihydrogène à une température de 120 °C pendant 2,5 h.

Après réaction, nous constatons une conversion quasi totale du BL (99 %), un rendement en GVL de 57 % et un pic de surface importante à un temps de rétention de 8,95 min présent sur le chromatogramme. Ce pic correspond probablement au butyle 4-hydroxypentanoate, comme montré par Zhao et al.[228]. Une analyse GC-MS nous a permis de trouver la masse exacte de ce composé de 174 g.mol^{-1}, ce qui correspond à une formule brute $C_9H_{18}O_3$, qui est identique à la formule brute du butyle 4-hydroxypentanoate.

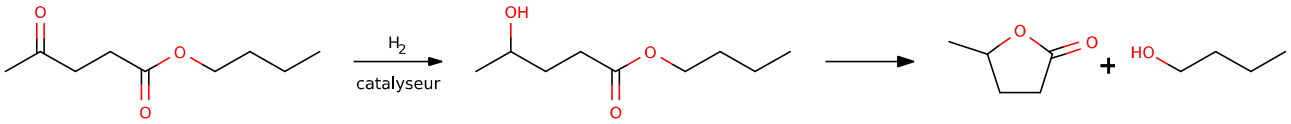


Schéma 49 : Équation de réaction de la conversion du butyl lévulinate en γ-valérolactone par l'intermédiaire du butyle 4-hydroxypentanoate.

1.4.2 Effet du triflate de bismuth sur l'hydrogénation du butyl lévulinate en présence de Ru/C

Afin de définir les impacts de l'hydrogénation d'AL en présence d'un catalyseur acide, ce qui est le cas lors de la conversion en one-pot du furfural en AL, du $Bi(OTf)_3$ a été combiné à du Ru/C en présence de BL.

Pour cette réaction, 2 g de BL, 10 g de n-butanol, du Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif au BL) et du triflate de bismuth (1,2 %mol. relatif au BL) ont été placé dans un réacteur en verre Ace surmonté d'une canne permettant d'y injecter 5 bar de dihydrogène pendant 2,3 h. la pression de dihydrogène a volontairement été diminué afin de ralentir la réaction pour pouvoir comparer les résultats avant conversion totale. Une réaction identique, sans $Bi(OTf)_3$ a également été effectuée pour comparaison.

La conversion du BL est de 32 % en l'absence de $Bi(OTf)_3$ et de 29 % en présence de $Bi(OTf)_3$. Nous pouvons constater que la conversion est équivalente dans les deux cas, la seule différence réside dans le rendement en GVL qui est de 9 % en l'absence de $Bi(OTf)_3$ et de 22 % en présence de $Bi(OTf)_3$. Il semble donc que la présence d'un acide accélère la conversion du butyle 4-hydroxypentanoate en GVL, mais pas sa formation.

1.4.3 Formation de γ-valérolactone à partir d'alcool furfurylique en deux étapes

Le BL peut être converti en GVL dans certaines conditions d'hydrogénation, en présence de Ru/C et en présence ou non de $Bi(OTf)_3$. Afin de préserver le rendement en AL il faut absolument que nous évitions cette réaction. Nous pouvons alors nous poser la question, est-il possible de synthétiser la GVL à partir d'AF ? Nous allons tout d'abord nous intéresser à une synthèse en deux étapes, tout d'abord, formation de BL à partir d'AF, puis, conversion du BL formé en GVL.

Une première expérience a été réalisée en effectuant une alcoolyse de l'AF (10 %mass.) dans du *n*-butanol en présence de $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. par rapport à l'AF) (Schéma 50, p174). Le tout a été placé

à reflux pendant 2 h, refroidi puis filtré pour extraire les polymères solides formés. La conversion de l'AF est totale et le rendement en BL de 54 %.

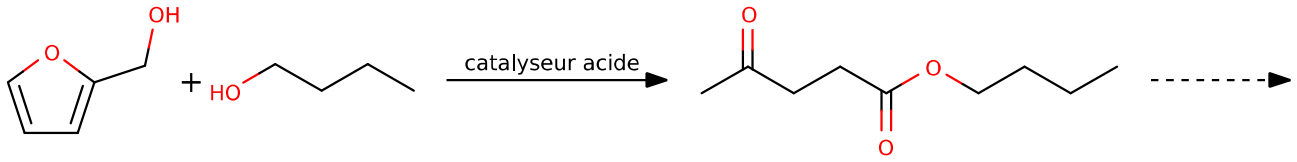


Schéma 50 : Butanolyse de l'alcool furfurylique en butyl lévulinate, 1ère étape de formation de γ-valérolactone à partir d'alcool furfurylique en deux étapes.

Du Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif au BL formé précédemment) est alors ajouté au mélange précédent (24 g) dans un réacteur sous pression Parr. Le tout est placé sous 50 bar de dihydrogène pendant 2 h. Après réaction (Schéma 51), nous constatons que la conversion du BL formé à la première étape est totale, le rendement en GVL est lui de 87 %.

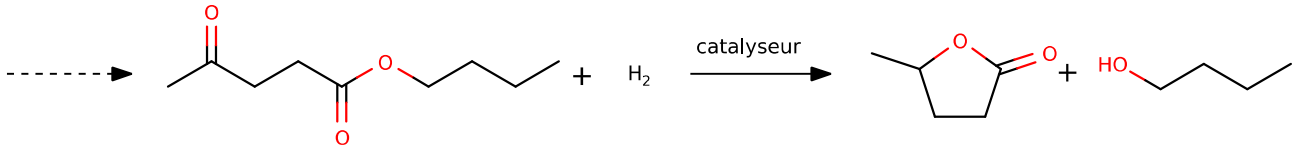


Schéma 51 : Hydrogénation du butyl lévulinate, 2ème étape de formation de γ-valérolactone à partir d'alcool furfurylique en deux étapes.

Le rendement global de la conversion d'AF en GVL en deux étapes consécutives est donc de 47 %.

1.4.4 Formation de γ-valérolactone à partir d'alcool furfurylique en one-pot

Nous pouvons déduire de la partie précédente que la synthèse de GVL à partir d'AF en deux étapes est possible, mais qu'en est-t-il de la synthèse en one-pot ?

Pour ce faire, nous avons mélangé 1,1 g d'AF dans 10 g de *n*-butanol avec du Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif à l'AF) et du $Bi(OTf)_3$ (1 %mol. relatif à l'AF), le tout a été placé dans un réacteur Ace sous une pression de 5 bar d'H_2 à 120 °C.

Après 2 h de réaction, 98 % de l'AF est converti. Néanmoins, le rendement en GVL n'est que de 1 % et le rendement en BL est de 42 %. Nous constatons donc que la conversion en GVL du BL est faible en réaction one-pot. Il est probable qu'une compétition à l'adsorption ait lieu en surface du catalyseur d'hydrogénation Ru/C, ou que la formation de polymère désactive ce catalyseur, empêchant ainsi la conversion du BL formé par butanolyse en GVL.

Afin de vérifier si la présence d'AF bloque l'hydrogénation du BL, nous avons répliqué la réaction précédente en remplaçant une partie de l'AF de départ par du BL. Nous avons alors introduit 1 g de BL et 0,6 g d'AF dans le *n*-butanol. Après 2 h de réaction, nous constatons que la conversion de l'AF et de 95 % et que le rendement en BL (par rapport à l'AF converti) est de 37 %. Aucune trace de GVL n'est détectée. Nous avons ensuite ajouté du Ru/C frais au mélange précédent filtré et refroidit. Sous mêmes conditions de température et de pression, après 2 h, nous obtenons un rendement en GVL de 2,1 %. Ce qui est très faible.

Il semble donc qu'en réaction one-pot, la réaction de formation de GVL à partir de BL soit inhibée par la présence d'un ou plusieurs sous-produits de la réaction de butanolyse, il est fort probable que

le Ru/C capte ces composés et ne puisse plus participer à la réaction d'hydrogénation du BL. Ce qui, en conversion one-pot du furfural en AL peut être un avantage, si l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C n'est pas impactée par ce phénomène.

1.5 Problématique liée à la réaction one-pot batch

Lors de l'utilisation de réacteur Parr, une phase de chauffe d'une durée variant entre 20 min et 30 min est nécessaire afin d'atteindre la température de consigne. Or, le réacteur doit être chargé et clos avec tous les réactifs et catalyseurs avant cette mise en chauffe, afin d'assurer l'étanchéité de celui-ci sous haute pression de dihydrogène. Cela signifie que le furfural est en contact avec un catalyseur acide et le catalyseur d'hydrogénation à une température augmentant entre la température ambiante et la température de consigne (jusqu'à 120 °C dans nos expériences) pendant une durée variable et non négligeable.

Nous avons également pu voir et démontrer précédemment que le furfural, mis en contact avec des catalyseurs acides et plus spécifiquement du $Bi(OTf)_3$, se dégrade en humines (cf. : Bibliographie ; 1.3 Conversion du furfural en présence de triflate de bismuth). Nous pouvons donc en déduire qu'une partie du furfural est décomposé avant l'introduction de dihydrogène dans notre milieu et la conversion du furfural en AF. Il est également probable que cette polymérisation pollue le catalyseur d'hydrogénation présent dans le milieu. Ce qui aurait pour effet d'impacter le résultat final de nos expérimentations.

Une des possibilités serait d'introduire le furfural préchauffé dans le réacteur contenant le mélange alcool/catalyseurs, à la température de consigne de 120 °C, ce qui n'est pas réalisable avec nos équipements. Cela aurait pour effet de limiter la dégradation du furfural en amont de la réaction et de pouvoir considérer uniquement la résinification ayant lieu au cours de la réaction one-pot.

2 Combinaison de triflate de bismuth et de Ru/C pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate

2.1 Mise en place d'un plan d'expérience en présence de Ru/C et triflate de bismuth dans l'éthanol

Pour optimiser au maximum la formation d'AL à partir du furfural en one-pot, nous avons tout d'abord tenté de mettre en place un plan d'expérience. Pour se faire, nous avons étudié cette réaction en fixant les valeurs de paramètres réactionnels à leurs extremums, tout en gardant la concentration en furfural et la quantité de Ru/C fixées. Les premières expériences ont été réalisées dans de l'éthanol à une concentration de furfural fixée à 10 %mass. la masse de Ru/C ajoutée est équivalente à 0,5 %mol. de ruthénium par rapport au furfural, le tout placé dans un réacteur sous pression Parr. Les intervalles de températures, pression et quantité de catalyseur acide initialement prévus étaient : $T \in [50\,;120]\ °C\,;\ P \in [20\,;50]\ bar\,;\ Bi(OTf)_3 \in [0{,}025\,;1]\ \%mol.$

Tableau 20 : Réactions de conversion du furfural (10 %mass.) en éthyle lévulinate dans l'éthanol en one-pot en présence de Ru/C (0,5 % de ruthénium relatif au furfural) à différentes températures, pressions de dihydrogène et teneurs en $Bi(OTf)_3$.

					Rendement (%)					
Entrée	**$Bi(OTf)_3$ (%mol. relatif au furfural)**	**Temp. (°C)**	**Pression de dihydrogène (bar)**	**Conversion Furfural (%)**	**EL**	**EFE**	**AF**	**THFA**	**2-EOMF**	**Autre**
1	0,1	120	50	84	5	/	/	/	48	32
2	0,1	80	50	80	/	7	26	2	44	22
3	0,025	50	20	68	/	1	25	1	38	2

La toute première expérience (Entrée 1, Tableau 20) a eu lieu à 120 °C et sous une pression de 50 bar de dihydrogène en présence de 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural. Après 2 h de réaction, des traces de polymères solides sur les parois du réacteur sont présentes, de plus, le milieu est très fortement coloré. La conversion du furfural est alors de 84 %. Le rendement en EL est de 5 % et en acétal de 48 %. Les 32 % de furfural converti restants sont probablement répartis en polymères et autres composés d'hydrogénation ou de dégradation de l'AF.

À une pression de dihydrogène de 50 bar, une température de 80 °C et une quantité de 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ (Entrée 2, Tableau 20), seule la température diffère de l'essai initial. Nous pouvons alors constater que la conversion du furfural est d'environ 80 %, soit 4 % de moins qu'à 120 °C. Contrairement à une réaction ayant lieu à 120 °C, nous avons calculé un rendement d'environ 7 % en EFE, 26 % en AF, 2 % en THFA et 44 % en 2-EOMF. De ce fait, la perte de furfural en autres composés est diminuée, 22 % contre 32 % précédemment. Néanmoins, aucune trace d'EL n'a été détectée, ce qui signifie que la deuxième étape de l'alcoolyse de l'AF n'a pas lieu dans ces conditions.

À une pression de dihydrogène de 20 bar, une température de 50 °C et une quantité de 0,025 %mol. de $Bi(OTf)_3$ (Entrée 3, Tableau 20), la conversion du furfural diminue de nouveau pour atteindre 68 %. Dans ce cas, peu de produits d'alcoolyse sont détectés, le rendement en EFE est de 1 % et aucune trace d'EL n'est présente. L'AF est tout de même produit avec un rendement de 25 %. Le rendement en 2-EOMF est de 38 %, ce qui est plus faible que précédemment. La perte de furfural est

dans ces conditions beaucoup plus faible qu'à une température ou pression plus élevées avec seulement 2 % de perte de furfural en autres produits.

Nous pouvons donc constater qu'en présence de Ru/C dans l'éthanol, la réaction one-pot du furfural est, soit en faveur des co-produits, comme le 2-EOMF et sous-produits de dégradation du furfural comme les polymères, dans des conditions réactionnelles intenses. Soit, les conditions réactionnelles sont trop douces, les catalyseurs ne sont pas assez actifs et permettent, au mieux, une production d'AF et d'une faible quantité de produit intermédiaire d'alcoolyse de l'AF.

La quantité d'EL formé étant trop faibles lors de ces expériences, il ne nous a pas été possible de développer un plan d'expérience dans ces conditions. Nous nous sommes alors intéressé à la faisabilité de cette réaction en deux étapes en présence de Ru/C et $Bi(OTf)_3$.

2.2 Conversion du furfural en éthyl lévulinate en deux étapes

Afin de vérifier que la conversion du furfural en EL est possible en deux étapes (hydrogénation, puis alcoolyse) sans purification intermédiaire, deux expériences ont été réalisés en deux étapes successives et non en one-pot.

La première étape consiste en l'hydrogénation du furfural (10 %mass.) dans de l'éthanol, à une température de 50 °C et une pression de dihydrogène de 50 bar en présence de Ru/C (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural). Après 2 h de réaction, la conversion du furfural est de 79 %, les rendements en AF, THFA et 2-EOMF sont respectivement de 47 %, 2 % et 30 %.

Puis, le milieu est divisé en deux parties dont l'une est filtrée. Une quantité de $Bi(OTf)_3$ équivalente à 1 %mol. relatif au furfural, est ajoutée aux milieux réactionnels, puis le tout est placé sous reflux pendant 2 h :

Tableau 21 : Conversion et rendement des différents réactifs et produits issu de la réaction d'alcoolyse du mélange préparé par hydrogénation du furfural dans l'éthanol en présence de Ru/C.

	Conversion (%)			**Rendement (%)**	
	AF	**THFA**	**2-EOMF**	**EL**	**EFE**
Ru/C filtré	97	8	65	14	22
Sans filtration	97	12	75	13	25

Nous pouvons constater que la présence ou l'absence du catalyseur Ru/C n'a que peu d'effet sur la réaction d'alcoolyse (Tableau 21). Seule la conversion du 2-EOMF semble être significativement impactée (10 % de conversion en supplémentaire en présence de Ru/C).

Lors de ces deux expériences, un pic d'aire aussi importante que l'EL a été observé à un temps de rétention de 9,12 min. L'hypothèse est que ce pic correspond à l'intermédiaire X formé lors de l'éthanolyse de l'AF. Nous pouvons en déduire que la réaction d'éthanolyse est plus lente dans ces conditions que la réaction de butanolyse étudiée précédemment, car l'intermédiaire X n'avait pas été observé dans ces conditions. Cette conversion lente de l'AF est défavorable lors d'une réaction en one-pot, car l'AF peut s'accumuler et être dégradé plus facilement.

Nous pouvons également nous intéresser au rendement global de la succession de ces deux étapes :

Tableau 22 : Conversion du furfural global et rendements globaux des différents produits issus des réactions successives d'hydrogénation du furfural et d'alcoolyse du mélange obtenu.

	Conversion (%)	**Rendement (%)**					
	Furfural	**AF**	**THFA**	**2-EOMF**	**EL**	**EFE**	**Autres**
Ru/C filtré	72	1	2	11	7	10	41
Sans filtration	68	1	2	8	6	12	40

Les rendements globaux nous montrent que la formation d'EL en deux étapes successives est possible (Tableau 22), mais est loin d'être optimale dans ces conditions (rendements de 7 % et 6 %). Il est donc peu probable qu'il soit possible d'obtenir en one-pot des rendements équivalents ou supérieurs en EL à partir de furfural et d'éthanol, dans l'intervalle de conditions étudiées ($T \in [50; 120]\ °C$; $P \in [20; 50]\ bar$; $Bi(OTf)_3 \in [0{,}025; 1]\ \%mol.$) en présence de Ru/C et $Bi(OTf)_3$.

Or, ces conditions sont les plus propices à l'hydrogénation et à l'alcoolyse en tant que réactions dissociées. Nous en avons donc conclus que l'utilisation de Ru/C en combinaison de $Bi(OTf)_3$ ne nous permettrait pas d'atteindre nos objectifs.

2.3 Empoisonnement de Ru/C par dégradation du furfural

Afin de vérifier la compatibilité du Ru/C avec la réaction en one-pot, une expérience de pollution volontaire de celui-ci a été menée. Il nous sera alors possible d'évaluer l'impact de la dégradation du furfural sur ce catalyseur.

Dans un ballon de 50 ml surmonté d'un refroidisseur, 32 g de *n*-butanol, 3,5 g de furfural, 0,27 g de triflate de bismuth et 0,39 g de Ru/C ont été mis en contact à reflux pendant 2 h. Après un léger refroidissement, le mélange a été filtré sur filtre Büchner puis lavé deux fois avec 50 ml de *n*-butanol à température ambiante. Le solide récupéré a finalement été placé à l'étuve à 120 °C pendant 5 h. La masse de catalyseur récoltée était de 1,26 g, soit une augmentation de masse de 320 % environ.

Le solide récupéré a ensuite été utilisé en tant que catalyseur, dans mêmes conditions que pour le suivi cinétique d'hydrogénation du furfural dans le *n*-butanol (cf. : Chapitre I : 2.3 Hydrogénation du furfural dans le *n-butanol* en présence de Ru/C). Une masse de catalyseur pollué 3,2 fois plus importante que le catalyseur frais a été utilisée afin d'obtenir la même quantité de ruthénium. Les autres paramètres ont été gardé identiques.

Le rendement en AF précédent est d'environ 30 % en présence de Ru/C frais. Avec le même catalyseur pollué, nous obtenons un rendement de 4 %. La formation d'acétal est 10 % plus élevée avec ce catalyseur pollué, cela est peut-être dû au $Bi(OTf)_3$ restant sur le catalyseur et/ou à la faible sélectivité envers l'AF. Il semble donc que l'utilisation d'un catalyseur pollué par les polymères formés par la mise en contact du furfural avec le $Bi(OTf)_3$ inhibe fortement la réaction d'hydrogénation du furfural.

2.4 Pollution du catalyseur d'hydrogénation Ru/C par la réaction d'alcoolyse

Nous avons constaté précédemment que l'utilisation de Ru/C en combinaison de catalyseur acide pour la conversion du furfural en one-pot, ne nous permet pas de former une quantité suffisante d'EL. Nous avons tenté de vérifier la compatibilité du Ru/C avec la réaction d'alcoolyse qui peut dégrader l'AF en polymères.

Pour ce faire, nous avons d'une part, préparé une réaction d'alcoolyse d'AF dans le *n*-butanol (10 %mass. d'AF, reflux pendant 2 h sous atmosphère d'azote, 1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif à l'AF), à laquelle nous avons ajouté une quantité de Ru/C équivalent à 1 %mol. de ruthénium. Nous avons ensuite filtré et lavé le solide au *n*-butanol.

D'autre part, nous avons réalisé une réaction d'alcoolyse d'AF dans le n-butanol (10 %mass. d'AF, reflux pendant 2 h sous atmosphère d'azote, 1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif à l'AF), puis nous avons filtré et récupéré les polymères solides s'y étant formés.

Les deux mélanges solides ont alors été placé sous vide pendant 15 h à température ambiante. Puis, des analyses ATD/ATG ont été réalisé sur ces échantillons :

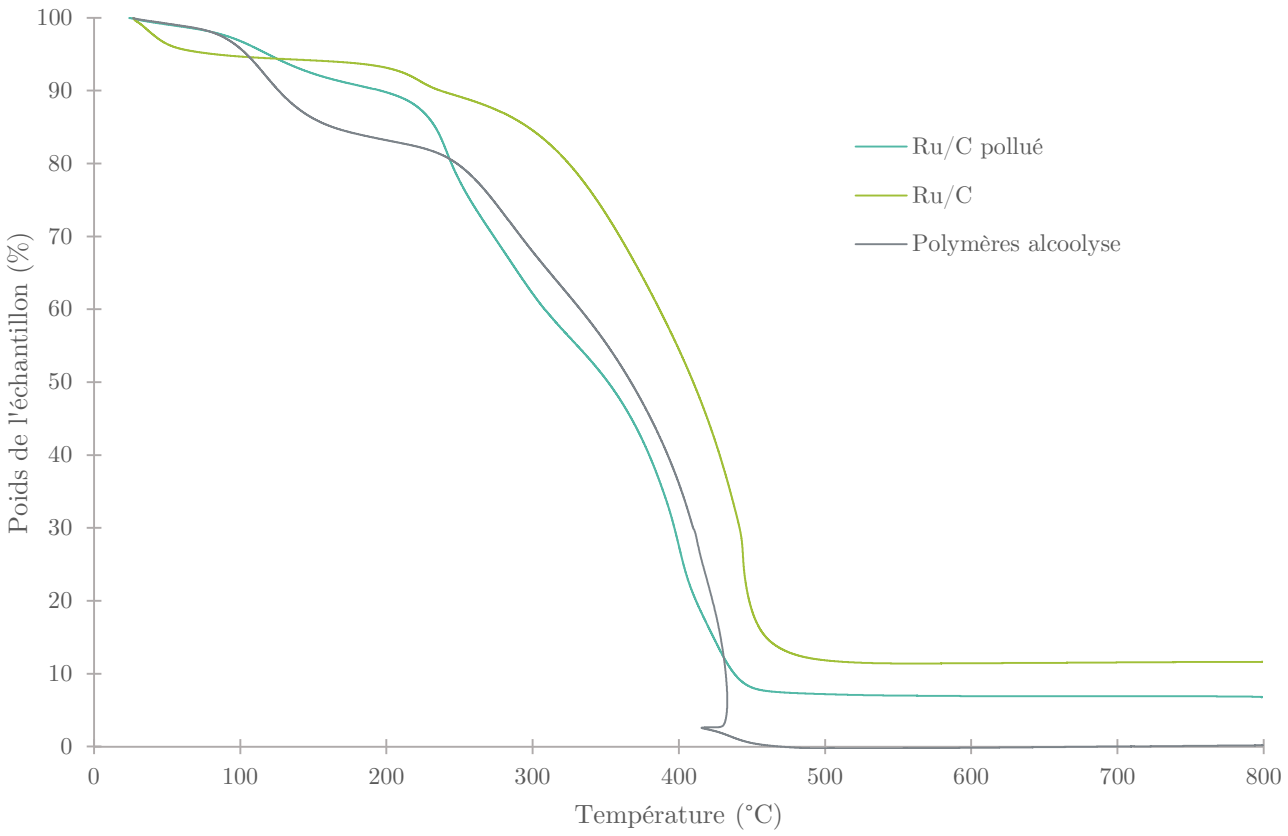


Figure 61 : Analyses ATG du Ru/C avant et après pollution par les polymères d'alcoolyse.

L'ATG nous montre une perte de masse à 120°C sur le Ru/C pollué et également sur les polymères d'alcoolyse (Figure 61). Cette perte de masse correspond à l'évaporation du *n*-butanol restant en surface des échantillons, qui ont été séchés sous vide à température ambiante. La perte de masse du Ru/C frais à partir de 25 °C correspond à l'évaporation de l'eau, comme vu précédemment (cf. : Chapitre I : 2.7 Analyses du catalyseur Ru/C).

La perte de masse de 235 °C du Ru/C pollué ne correspond pas à la perte de masse de 220 °C du Ru/C. En effet, sur le catalyseur frais, elle correspond à un composé résiduel de la méthode de synthèse du catalyseur pour le Ru/C, comme vu précédemment. Ici, la quantité de matière dégagée est beaucoup plus importante pour le catalyseur pollué (5,07 % pour le catalyseur frais, 17,25 % pour le catalyseur pollué). Nous pouvons également constater que cette perte de masse ne correspond pas non plus aux polymères formés seul, puisque la perte de masse commune entre Ru/C pollué et polymères d'alcoolyse a lieu à 285 °C. Elle est de 16,34 % pour le Ru/C pollué et 21,37 % pour les polymères d'alcoolyse. Cela signifie donc que d'autres types de polymères ont été formé et adsorbés en surface du Ru/C pollué et ne sont pas formés sans Ru/C lors de la réaction d'alcoolyse.

Tableau 23 : Pertes de masses lors de l'analyse ATG du Ru/C avant et après pollution par les polymères d'alcoolyse et des polymères d'alcoolyse.

Ru/C		***Ru/C pollué***		***Polymères alcoolyse***	
Intervalle (°C)	Perte masse (% du total)	Intervalle (°C)	Perte masse (% du total)	Intervalle (°C)	Perte masse (% du total)
[25 ; 140]	5,74	[25 ;200]	10,21	[25 ;200]	16,79
[140 ; 250]	5,07	[200 ;265]	17,25	[200 ;325]	21,37
[250 ; 400]	34,73	[265 ;325]	16,34	[325 ;460]	61,65
[400 ; 800]	42,82	[325 ;460]	48,55	[460 ;800]	0,19
		[460 ;800]	0,89		

Nous pouvons remarquer que les pertes de masses (Tableau 23) liées à la combustion du support carboné du Ru/C (440 °C), la combustion des polymères d'alcoolyses les plus lourds (412 °C) et la perte de masse du Ru/C pollué (425 °C) n'ont pas lieu à la même température. Cela signifie que la formation des polymères présents en surface du Ru/C pollué est influencée par la présence de Ru/C. Ces pertes de masses sont, dans cette zone de température de 42,82 % pour le Ru/C, 48,55 % pour le Ru/C pollué et de 61,65 % pour les polymères. La très grande majorité des polymères formés brûlent donc majoritairement au-dessus de 400°C.

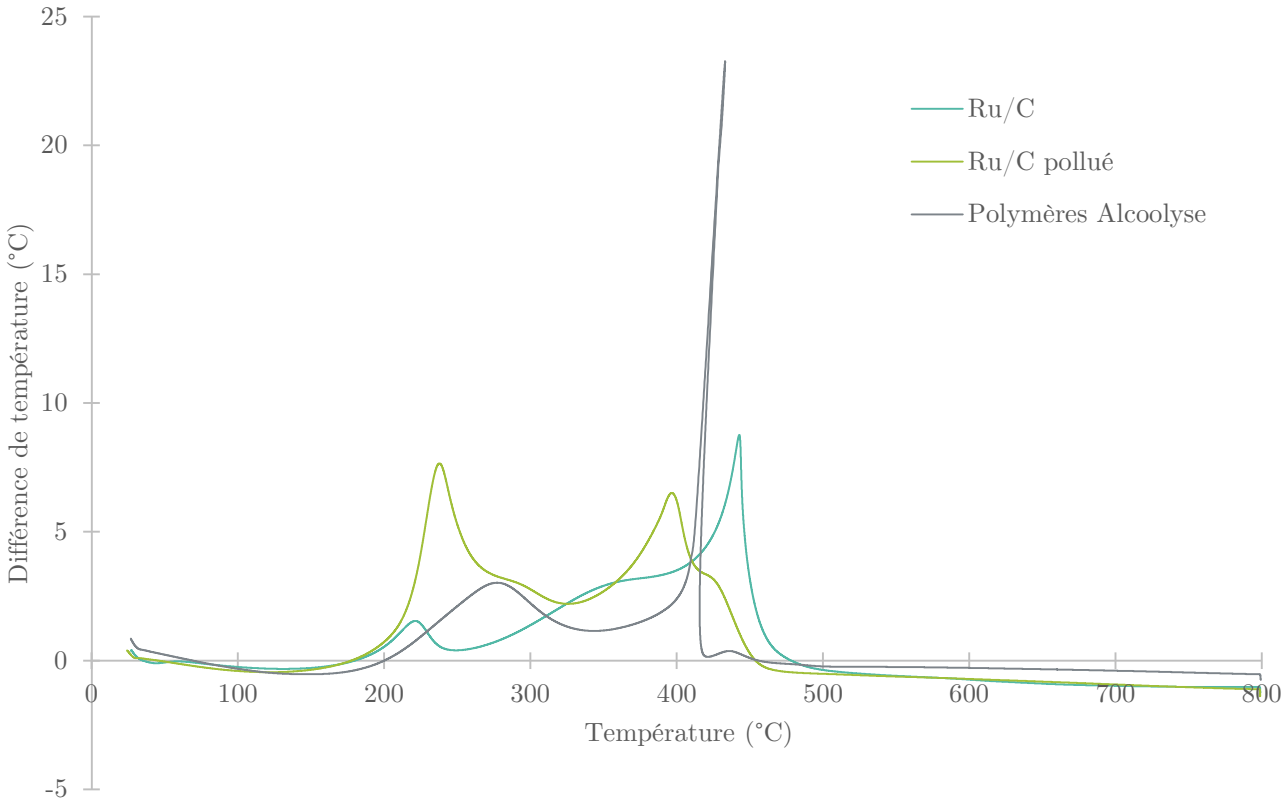


Figure 62 : Analyses ATD du Ru/C avant et après pollution par les polymères d'alcoolyse.

Nous pouvons constater sur l'ATD (Figure 62) que toutes les pertes de masses relevées précédemment correspondent à des réactions exothermiques, des combustions de composés carbonés, ce qui est en accord avec les hypothèses émises précédemment.

Nous pouvons donc conclure de cette expérience qu'une partie des polymères formés lors de l'alcoolyse de l'AF en AL se fixent sur le Ru/C. De plus, les polymères formés sont influencés par la présence de ce catalyseur. Il est alors probable que cet effet joue un rôle lors de la réaction one-pot de conversion du furfural en AL en présence de Ru/C et $Bi(OTf)_3$.

3 Analyse du Ru/C après réaction one-pot de conversion du furfural en éthyl lévulinate

Pour déterminer l'impact de la réaction one-pot sur les catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation (Ru/C et par la suite Ru/Al_2O_3), plusieurs analyses ont été réalisées avant et après réaction one-pot.

Une réaction one-pot de conversion du furfural (10 %mass.) dans de l'éthanol, à 120 °C sous 50 bar de dihydrogène pendant 3 h en présence d'hydrochlorure de bétaïne a été réalisée. L'utilisation d'hydrochlorure de bétaïne est justifiée en présence de Ru/Al_2O_3 dans la suite de ce chapitre, nous l'avons donc utilisé ici pour pouvoir comparer le Ru/C après conversion one-pot du furfural dans les mêmes conditions.

Le Ru/C est ensuite récupéré, lavé avec de l'éthanol, puis de l'eau afin de solubiliser l'hydrochlorure de bétaïne. Le solide est de nouveau lavé à l'éthanol et séché sous vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse.

Nous avons alors constaté une augmentation de la masse de Ru/C de 36,7 %, ce qui correspond probablement à une polymérisation du furfural ou de l'AF à sa surface.

3.1 Spectrométrie d'émission à plasma à couplage inductif

Nous avons compilé les résultats des analyses ICP dans le tableau suivant :

Tableau 24 : Taux massiques de ruthénium présent sur le Ru/C avant et après réaction d'hydrogénation et one-pot.

	Ru/C	**Ru/C après hydrogénation**	**Ru/C après one-pot**
Taux de ruthénium (%mass.)	3,6	2,4	1,3

Nous pouvons remarquer que la réaction de conversion du furfural en one-pot agit de façon plus importante sur la quantité de métal présent dans le Ru/C que la réaction d'hydrogénation seule (Tableau 24). En effet, le taux de ruthénium du Ru/C est divisé par 1,5 après une réaction d'hydrogénation et par 2,8 après réaction one-pot.

La prise en masse de 36,7 % du Ru/C a pour effet de diluer en partie le métal présent. Cet effet, seul, ne peut pas expliquer la perte d'environ 64 % du ruthénium présent au départ. Il est fort probable qu'une partie du métal ai été lixivié dans le milieu réactionnel.

3.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller

Les analyses BET du Ru/C après hydrogénation et après réaction one-pot ont été compilées dans le tableau suivant :

Tableau 25 : Résumer des données obtenues par analyse BET des catalyseurs avant réaction, après hydrogénation et après réaction one-pot.

	Ru/C	**Ru/C après hydrogénation**	**Ru/C après one-pot**
BET surface area ($m^2.g^{-1}$)	769,0	273,2	21,3
BJH volume pores ($cm^3.g^{-1}$)	0,450	0,355	0,093
BJH average pore diameter (nm)	3,33	5,41	19,18

Nous pouvons voir dans ce tableau (Tableau 25) que la surface spécifique du Ru/C a chuté de 97,2 % après réaction one-pot. De même, le volume des pores est passé de 0,450 $cm^3.g^{-1}$ à 0,093 $cm^3.g^{-1}$, soit une baisse de 79,3 %. Cette dégradation du Ru/C confirme l'hypothèse de la polymérisation du furfural et/ou de l'AF à sa surface sous de polymères solides, bien plus importante qu'en l'absence de catalyseur acide avec l'hydrogénation seule. De ce fait, la surface spécifique chute (le catalyseur s'agglomère avec le polymère) et le volume des pores également (les pores se bouchent et leur nombre diminue). Cela est en accord avec l'augmentation de la masse du catalyseur de 36,7 %.

3.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

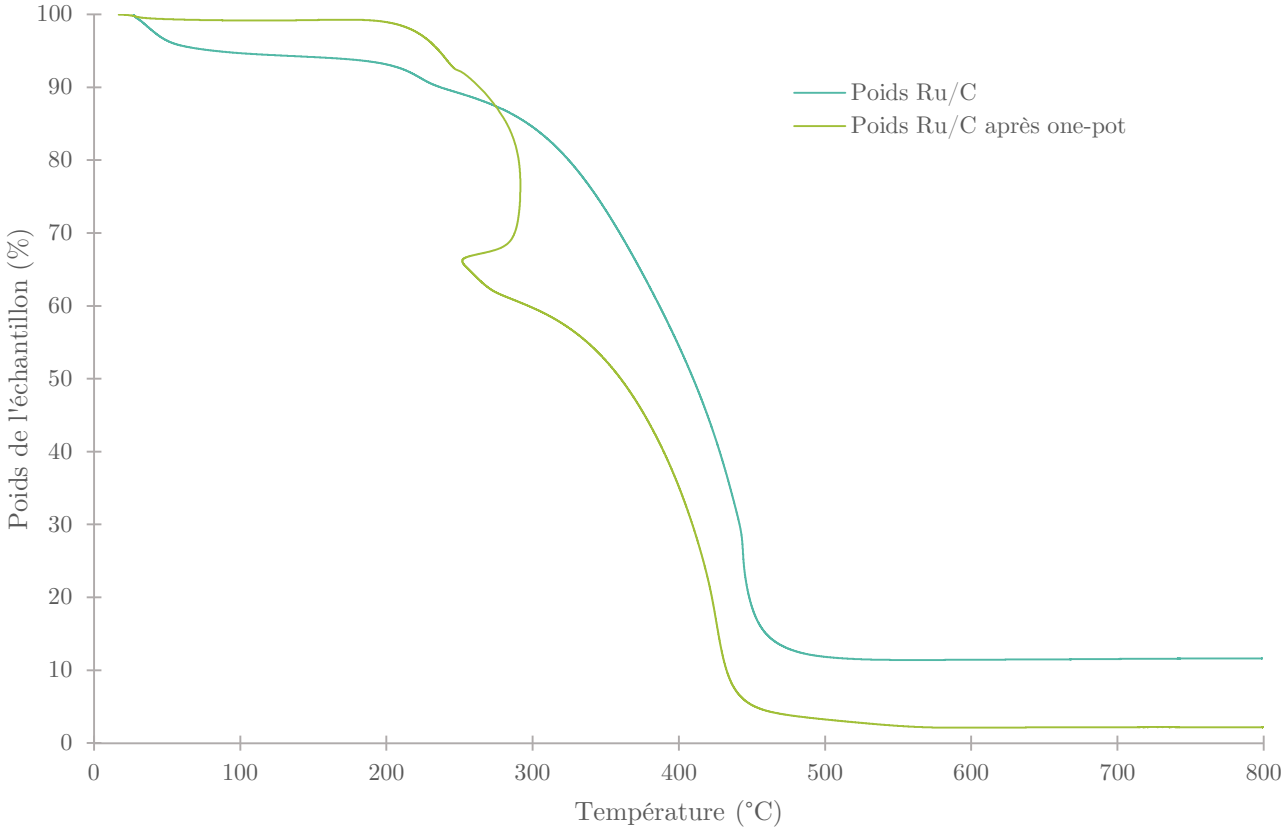


Figure 63 : Analyses ATG du Ru/C avant et après réaction one-pot.

La comparaison des deux analyses ATG du Ru/C avant et après réaction one-pot (Figure 63, p183) permet de nous renseigner sur les éventuels composés absorbés par le catalyseur. Une première perte de masse dû à l'évaporation de l'eau, a lieu à partir 25 °C et se poursuit jusqu'à 100 °C. Cette évaporation est présente sur les deux échantillons.

Tableau 26 : Pertes de masses lors de l'analyse ATG du Ru/C avant et après réaction one-pot.

Ru/C		***Ru/C après one-pot***	
Intervalle (°C)	**Perte masse (% du total)**	**Intervalle (°C)**	**Perte masse (% du total)**
[25 ; 140]	5,74	[25 ; 140]	0,78
[140 ; 250]	5,07	[140 ; 200]	0,26
[250 ; 400]	34,73	[200 ; 300]	39,22
[400 ; 800]	42,82	[300 ; 500]	56,48
		[500 ; 800]	1,09

Nous pouvons constater (Tableau 26) que la perte de masse précédemment attribuée aux résidus de la méthode de synthèse (220 °C pour le Ru/C avant réaction) est nettement moins importante après réaction one-pot (5,07 % avant réaction, 0,26 % après réaction). Il est alors fort probable que ces résidus aient été libérés dans le milieu réactionnel.

Une perte de masse de 39,22 % à 260 °C, sur le catalyseur usé, correspond vraisemblablement à la combustion de résidus de polymères issu de la réaction one-pot. En effet, nous pouvons remarquer que cette perte de masse a également été détecté sur le catalyseur Ru/C, volontairement pollué par la réaction d'alcoolyse (2.4 Pollution du catalyseur d'hydrogénation Ru/C par la réaction d'alcoolyse). Cette perte de masse est associée à un dégagement de chaleur, comme nous le montre l'ATD, la différence de température maximale atteinte étant de 51 °C.

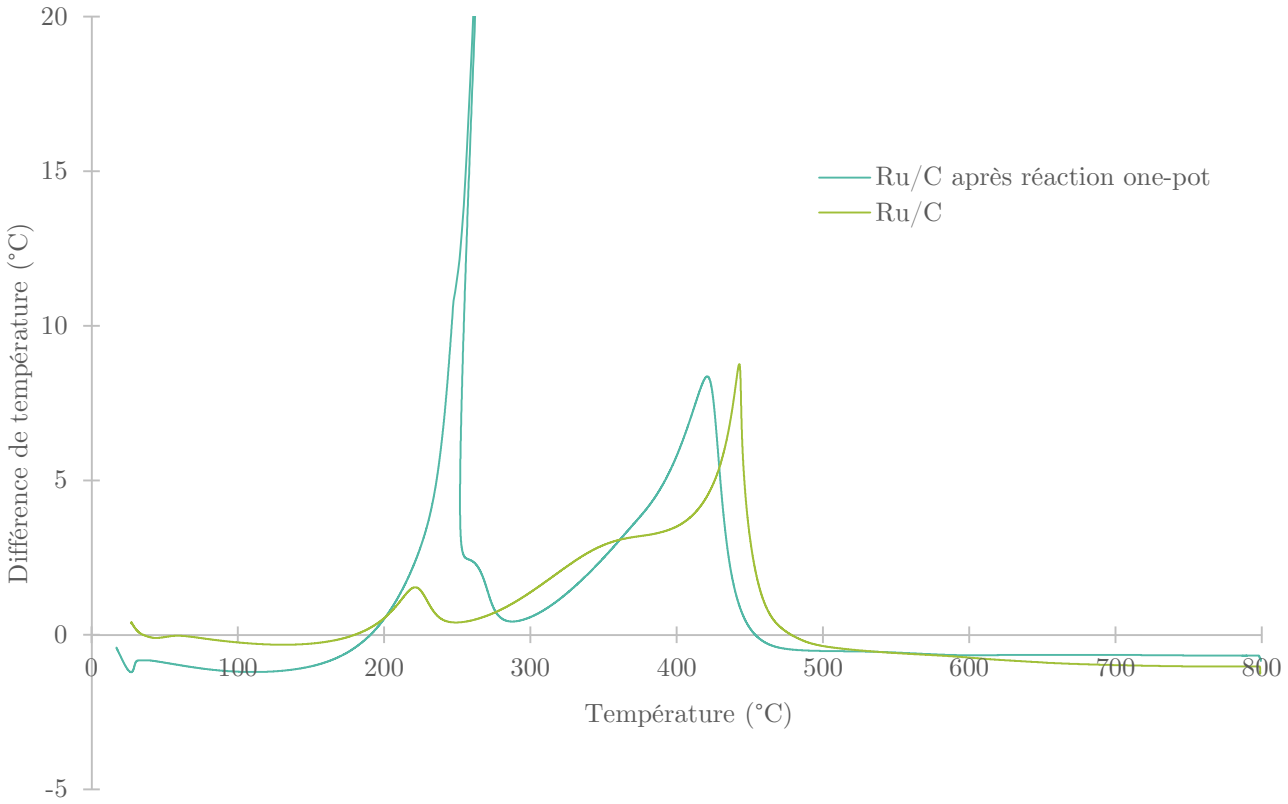
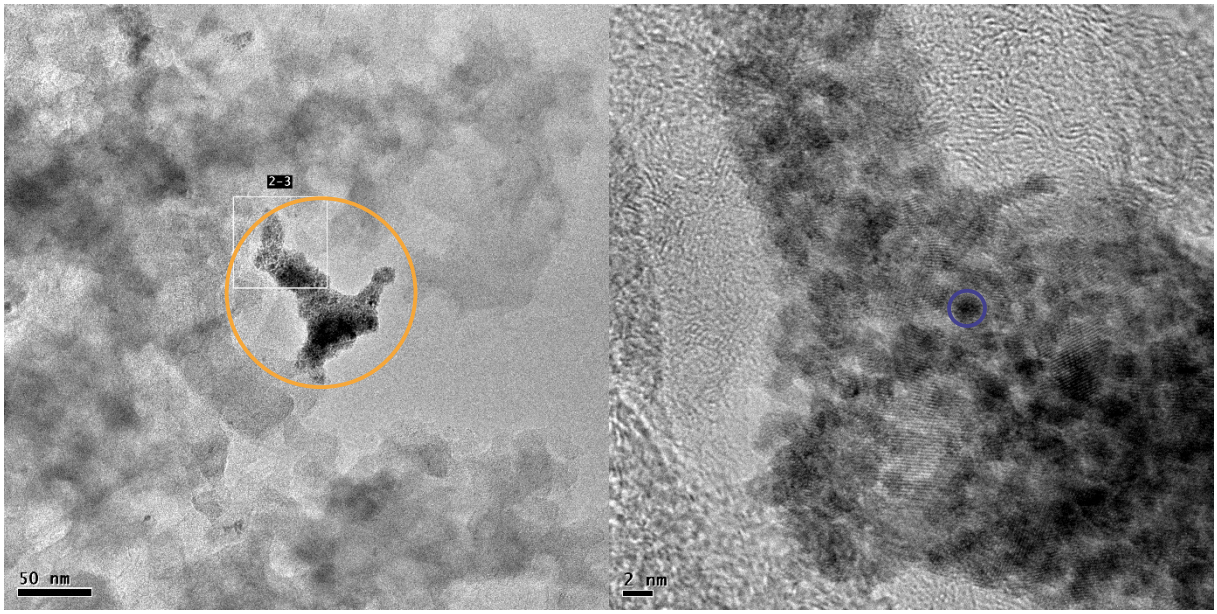


Figure 64 : Analyses ATD du Ru/C avant et après réaction one-pot.

Une perte de masse de 56,48 % ayant lieu aux alentours de 420 °C correspond à la combustion du support carboné du Ru/C après réaction. Cela est confirmé par une réaction exothermique, comme nous le montre l'ATD.

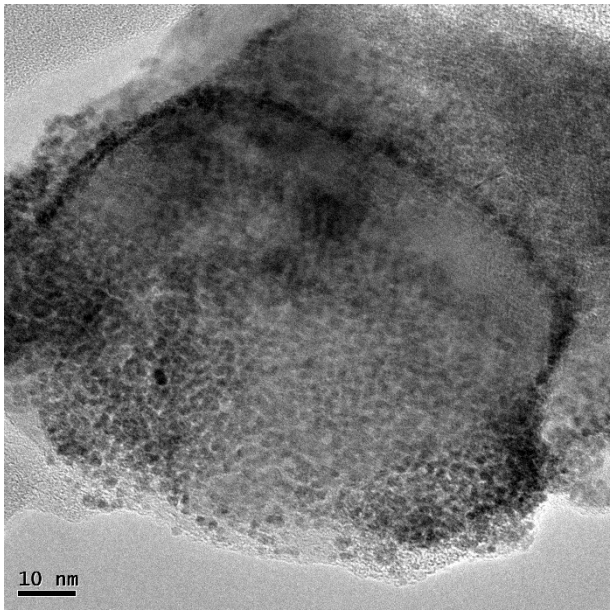
3.4 Microscopie électronique en transmission

Nous pouvons comparer nos clichés MET du Ru/C et Ru/Al_2O_3 après one-pot aux clichés réalisés sur les catalyseurs non-utilisés et après hydrogénation.



Photographie 8 : Clichés MET du Ru/C après réaction one-pot, cliché (A), à gauche et cliché (B) à droite.

Nous pouvons constater que sur l'échantillon de Ru/C récupéré après la réaction one-pot (Photographie 8), les particules de ruthénium sont très agglomérées et ces agglomérats sont très dispersés, comme nous pouvons le voir sur le cliché (A). La taille des particules de ruthénium reste de 2 nm comme nous le montre le cliché (B), mais sont très aggloméré.



Photographie 9 : Cliché MET de particules de ruthénium agglomérées sur du Ru/C après réaction one-pot.

Nous pouvons voir sur ce cliché (Photographie 9) un agrégat de particules de ruthénium sur du Ru/C après réaction one-pot, il semble donc que la réaction one-pot dégrade fortement le catalyseur d'hydrogénation Ru/C en agglomérant les particules de ruthénium en agrégats disparates.

4 Utilisation de Ru/Al_2O_3 en tant que catalyseur d'hydrogénation pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate

4.1 Combinaison de triflate de bismuth et de Ru/Al_2O_3 pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate

4.1.1 Étude de la quantité de $Bi(OTf)_3$ et du temps de réaction

L'utilisation du Ru/C et de $Bi(OTf)_3$ pour la synthèse one-pot d'AL ne permettant pas d'obtenir un rendement supérieur à 5 % dans les conditions optimales d'hydrogénation et d'alcoolyse, nous avons décidé d'étudier l'utilisation de Ru/Al_2O_3 en tant que catalyseur d'hydrogénation. Les premières expériences ont été consacrées à l'étude des différents paramètres de réaction autre que la température, la pression de dihydrogène et la concentration en furfural, fixés respectivement à 120 °C, 50 bar et 10 %mass..

Nous avons suivi la formation des produits d'hydrogénation (AF, THFA), d'alcoolyse (BFE, BL) et la formation de l'acétal (2-DBMF). Les autres produits formés (autres produits d'hydrogénation, polymères issus du furfural ou de l'AF) sont calculés par bilan matière en effectuant la différence entre la conversion du furfural et les rendements des produits considérés :

Tableau 27 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et de $Bi(OTf)_3$, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène. (: présence de solide)*

				Rendement (%)					
Entrée	**Quantité $Bi(OTf)_3$ (%mol. relatif au furfural)**	**Temps (h)**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**BFE**	**BL**	**2-DBMF**	**Autre**
1	0,4	2	62	/	/	3	8	9	41
2	0,2	2	37	13	/	2	2	17	4
3	0,1	2	43	17	/	1	<1	20	5
4	0,4	3	70	<1	1	2	9	14	44*
5	0,05	3	45	27	1	<1	<1	12	4
6	0,2	3	41	7	/	6	1	19	8
7	1	3	78	/	3	<1	6	2	67*

Nous pouvons constater que, pour un temps de réaction de 2 h, le rendement maximum de 8 % en BL est obtenu avec une quantité de $Bi(OTf)_3$ équivalent à 0,4 %mol. relatif au furfural (Entrée 1, Tableau 27). La diminution de la quantité de $Bi(OTf)_3$ à 0,2 puis 0,1 %mol. (Entrées 2 et 3, Tableau 27) nous permet d'obtenir des rendements en BL de 2 % et <1 %. Cela s'explique par une meilleur conversion de l'AF formé lors de l'hydrogénation quand la quantité de $Bi(OTf)_3$ augmente. En effet, les rendements en AF sont de 17 %, 13 % et 0 % en présence de 0,1 %mol. , 0,2 %mol. et 0,4 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural.

La quantité d'autres produits formés est la plus élevée en présence de 0,4 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural, avec un rendement de 41 %, la coloration du milieu est alors orangé, rousse, mais reste translucide et aucun solide n'est formé. À contrario les réactions en présence de 0,2 %mol. et 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural donnent des milieux très légèrement colorés en jaune. Cette différence de coloration, corrélée à la conversion en furfural et au rendement en autres produits nous indique que

ce sont probablement les oligomères solubles qui composent majoritairement les autres produits formés.

Pour augmenter la conversion du furfural et la production de BL nous avons effectué une étude similaire en augmentant le temps de réaction.

Après 3 h de réaction, un taux de 0,4 %mol. de $Bi(OTf)_3$ (Entrée 4, Tableau 27, p187) nous permet d'obtenir le rendement en BL de 9 %, le plus élevé parmi les essais à 0,05 %mol., 0,2 %mol. et 1 %mol. en $Bi(OTf)_3$ (Entrées 5, 6 et 7, Tableau 27, p187) qui nous permettent d'obtenir respectivement des rendement de <1 %, 1 % et 6 % en BL. Les réactions correspondant aux entrées 5 et 6, ne permettent pas d'obtenir des rendements élevés car l'AF s'accumule et n'est pas assez rapidement converti en BL. Le milieu issu de ces deux réactions est translucide et légèrement coloré après réaction, ce qui est cohérent car la formation d'autres produits est de 4 % et 8 %. À l'inverse, l'utilisation d'1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural évite l'accumulation de l'AF, mais dégrade énormément le furfural, le rendement en autres produits est de 67 % et le milieu est noir, visqueux et non homogène, ce qui traduit une forte dégradation et résinification des composés présents dans le milieu.

Le milieu issu de la réaction correspondant à l'entrée 4 du Tableau 27 est de couleur brun, ocre, foncé, visqueux mais d'apparence homogène, la résinification est non négligeable (44 % de rendement en autres produits) mais moins importante que pour la réaction correspondant à l'entrée 7 du Tableau 27.

Il semble donc que la quantité de $Bi(OTf)_3$ soit un paramètre critique de la réaction one-pot. En effet, un taux inférieur à 0,2 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural ne permet pas de convertir correctement l'AF, qui s'accumule, le rendement en BL reste alors faible (2 % après 3 h). À contrario, un taux de $Bi(OTf)_3$ supérieur à 0,4 %mol. relatif au furfural, favorise la décomposition des composés, ce qui augmente la formation de polymères et la perte de réactifs, malgré des rendements en BL en augmentation (maximum 9 % après 3 h). Utiliser le $Bi(OTf)_3$ en combinaison du Ru/Al_2O_3 n'est peut-être pas optimal dans ces conditions.

Pour vérifier si une quantité plus élevée de BL était formée à un temps de réaction différent, nous avons réalisé une étude sur le temps de réaction à partir d'un mélange contenant 0,35 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif à l'AF, tout en gardant les paramètres des réactions one-pot précédentes (10 %mass. de furfural, T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène).

Tableau 28 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et de $Bi(OTf)_3$ (0,35 %mol. relatif au furfural), à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène.

			Rendement (%)					
Entrée	**Temps (h)**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**BFE**	**BL**	**2-DBMF**	**Autre**
1	2,6	69	/	1	2	7	23	36
2	4	73	/	1	4	9	17	41
3	4,5	69	/	/	1	3	22	42
4	11	70	/	/	1	7	18	44

Nous pouvons remarquer que la conversion du furfural est relativement constante au court du temps (entre 69 % et 73 %) (Tableau 28, p188). Cela peut s'expliquer par le fait que le furfural polymérise et forme du 2-DBMF rapidement. En effet, dans tous les cas, du solide a été récupéré dans le milieu. De plus, il est probable que le $Bi(OTf)_3$ se soit dégradé au cours de l'hydrogénation ou ai été piégé dans les polymères solides formés. La réaction d'alcoolyse est plus rapide que la réaction d'hydrogénation puisque nous ne constatons pas d'accumulation d'AF ou de THFA. Le rendement maximal en BL est obtenu après 4 h de réaction. La quantité de 2-DBMF est du même ordre de grandeur (entre 17 % et 23 % de rendement) tout au long de la réaction. Ce qui est cohérent puisque la quantité de furfural restante dans le milieu est également la même au cours du temps (entre 27 % et 31 % de la quantité de furfural de départ).

Nous pouvons donc conclure que, dans ces conditions de température, pression et concentration en furfural, la combinaison Ru/Al_2O_3 / $Bi(OTf)_3$ (0,5 %mol./0,35 %mol.) nous permet d'atteindre un rendement maximal en BL de 9 %. Cependant, une quantité non négligeable de furfural est perdue sous forme de polymères solides. Des quantités trop faible de $Bi(OTf)_3$ ne suffisent pas pour convertir correctement l'AF qui s'accumule. L'utilisation de $Bi(OTf)_3$ ne semble donc pas être la méthode la plus appropriée pour convertir le furfural en one-pot en BL en présence de Ru/Al_2O_3.

4.1.2 Influence de la présence d'eau

Nous avons constaté dans le Chapitre II que l'alcoolyse de l'AF est influencé par la présence d'eau (Chapitre II 1.5 Influence de l'eau sur la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique). Nous avons donc effectué des expérience en présence d'une quantité catalytique d'eau équivalente à la quantité de $Bi(OTf)_3$.

Tableau 29 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural), de $Bi(OTf)_3$) et d'eau, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène.

Entrée	$BiOTf_3$ (%mol. relatif furfural)	Eau (%mol. relatif furfural)	Temps (h)	Conversion furfural (%)	Rendements (%)					
					AF	THFA	BFE	BL	2-DBMF	Autre
1	0,1	/	6	52	21	1	3	2	17	8
2	0,1	0,1	6	49	19	/	4	/	17	9
3	0,2	/	21	78	37	1	15	6	6	13
4	0,2	0,2	21	84	46	1	16	5	5	10

Après 6 h de réaction, en présence de 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$, sans eau (Entrée 1, Tableau 29), le rendement en BL est de 2 % et celui de BFE de 3 %. Le rendement en AF est de 21 %. En présence d'une quantité équivalente d'eau par rapport au $Bi(OTf)_3$ (Entrée 2, Tableau 29), le rendement en BL est alors nul. La conversion du furfural est équivalente dans les deux cas (52 % et 49 %). L'influence de l'eau est alors faible et ne permet pas de former de BL dans ces conditions.

Avec une quantité plus importante de $Bi(OTf)_3$ (0,2 %mol. par rapport au furfural) et à un temps de réaction supérieur (21 h), sans eau (Entrée 3, Tableau 29), la conversion du furfural a augmenté par rapport aux réactions précédentes, atteignant 78 %. Nous pouvons constater que l'AF s'accumule dans

le milieu, le rendement est de 37 % dans ces conditions. Les rendements en BFE et BL sont de 15 % et 6 %. Le furfural se dégrade peu, le rendement en autres produits et de 13 %.

Dans les mêmes conditions, en présence d'eau (Entrée 4, Tableau 29, p189), nous pouvons remarquer de fortes similitudes, la conversion du furfural est de 84 %, les rendements en BFE et BL de 16 % et 5 %. Seul le rendement en AF est impacté significativement par la présence d'eau, il atteint 46 % au maximum, soit environ 10 % de plus qu'en l'absence d'eau. Cela signifie que la réaction d'hydrogénation semble favorisée par la présence catalytique d'eau.

Nous pouvons donc conclure qu'une quantité équivalente d'eau et de $Bi(OTf)_3$ n'a pas d'influence notable sur la formation de BL à une teneur de 0,1 %mol. en $Bi(OTf)_3$ relatif au furfural. Elle impacte l'hydrogénation du furfural à 0,2 %mol. relatif au furfural, permettant une accumulation plus importante de l'AF mais n'impacte pas les autres rendements ou la conversion du furfural.

4.1.3 Ajout de $Bi(OTf)_3$ supplémentaire après la réaction one-pot

Nous avons constaté que le $Bi(OTf)_3$ était dégradé et désactivé en présence d'un milieu hydrogénant. Pour appuyer cette hypothèse, nous avons répliqué l'expérience de conversion du furfural en one-pot en présence de $Bi(OTf)_3$ précédente (Entrée 3, Tableau 29, p189). Nous avons introduit du furfural (10 %mass.) dans du *n*-butanol en présence de 0,2 %mol. relatif au furfural de $Bi(OTf)_3$, à 120 °C et sous une pression de 50 bar de dihydrogène.

Après 21 h de réaction, le milieu est refroidi et ramené à pression atmosphérique afin d'être filtré et analysé. La conversion du furfural est alors de 88 %. Les rendements en AF, THFA, BFE, BL et 2-DBMF sont respectivement de 41 %, 7 %, 20 %, 5 % et 3 %. Le rendement en autre produits formé est de 12 %. Le milieu réactionnel est alors translucide et légèrement jaune.

Nous avons ensuite ajouté 1 %mol. de $Bi(OTf)_3$ relatif à la quantité d'AF et de BFE du mélange. Ce milieu est ensuite placé dans un ballon, surmonté d'un refroidisseur, sous atmosphère d'azote et à reflux pendant 2 h. La conversion de cette étape est alors totale pour l'AF et le BFE, de plus, le furfural restant (12 % du furfural de départ) a été dégradé. Nous obtenons un rendement de 58 % en BL sur cette étape, ce qui est équivalent aux résultats observés précédemment (cf. : Chapitre II).

Cette combinaison de réaction one-pot puis alcoolyse nous a permis de convertir totalement le furfural, le rendement global en BL est de 41 % et de 7 % pour le THFA. Le reste des réactifs (équivalent à 52 % du furfural de départ) a été dégradé en polymères.

Cela nous montre bien que, si les catalyseurs utilisés sont compatibles (i.e. pas de dégradation de $Bi(OTf)_3$ ou de Ru/Al_2O_3), cette réaction de formation de BL en one-pot à partir du furfural est possible et permettrait d'atteindre des rendements d'environ 40 % en BL à partir d'une solution à 10 %mass. de furfural.

4.2 Combinaisons de catalyseurs d'alcoolyse différents et de Ru/Al_2O_3 pour la conversion one-pot du furfural en alkyl lévulinate

4.2.1 Utilisation Aquivion PW98S ou d'acide sulfurique

Jusqu'à présent, le rendement maximal en BL issu de la réaction en one-pot du furfural avec le *n*-butanol est de 9 % (Entrée 2, Tableau 28, p188). Dans l'optique d'améliorer ce rendement, nous avons testé dans les même conditions (10 %mass. de furfural dans le *n*-butanol, 120 °C et 50 bar de dihydrogène), différents catalyseurs acides en combinaison avec du Ru/Al_2O_3. Deux catalyseurs d'acidité type « $-SO_3H$ » ont été testé ; un catalyseur hétérogène à site mono-acide, l'aquivion PW98S et un catalyseur homogène di-acide fort, l'acide sulfurique.

Tableau 30 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'Aquivion PW98S, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène après 21 h de réaction.

			Rendements (%)						
Entrée	**Quantité catalyseur (%mol. relatif au furfural)**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**BFE**	**BL**	**2-DBMF**	**GVL**	**Autre**
1	0,2	81	55	1	2	5	10	/	9
2	1	99	/	31	/	/	/	/	68

L'utilisation d'Aquivion PW98S à un taux de 0,2 %mol. par rapport au furfural (Entrée 1, Tableau 30) nous permet d'atteindre un rendement en BL de 5 % après 21 h de réaction. L'AF s'accumule et atteint un rendement de 55 %. Peu de THFA et BFE sont formés (1 % et 2 % de rendement). Peu d'autres produits sont formés (rendement de 9 %).

Quand un taux d'Aquivion PW98S de 1 %mol. est utilisé (Entrée 2, Tableau 30), la conversion du furfural est totale après 21 h. Dans ce cas, l'hydrogénation est nettement favorisée car un rendement de 31 % en THFA est atteint. Nous pouvons également constater que 68 % du furfural est converti en autres produits et aucun solide n'a été formé lors de cette réaction. De plus, les chromatogrammes issus de l'analyse du milieu ne nous ont pas permis de détecter des quantités de produits pouvant correspondre au 68 % d'autres composés.

Dans les travaux de Romano et al.[123] nous pouvons constater qu'il est possible d'hydrogéner le furfural en *n*-butanol. Il est alors fort probable que la présence des catalyseur acides d'alcoolyse catalysent également l'hydrogénation et permettent la conversion du furfural en *n*-butanol. Le *n*-butanol étant notre solvant, cela ne nous permet pas de le quantifier, ce qui induit cette forte proportion d'autres composés.

L'utilisation d'acide sulfurique a été étudiée à différent taux relatif au furfural, de même, la quantité de ruthénium pour la réaction d'hydrogénation a également été modifiée. Nous obtenons donc des réactions one-pot à différents ratios de quantité de catalyseur acide sur la quantité de catalyseur d'hydrogénation, variant de 1 à 4 :

Tableau 31 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'acide sulfurique, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène après 22 h de réaction. (: présence de solide)*

					Rendements (%)						
Entrée	**Quantité de ruthénium (%mol. relatif au furfural)**	**Quantité catalyseur (%mol. relatif au furfural)**	**Ratio catalyseur acide/Ru**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**BFE**	**BL**	**2-DBMF**	**GVL**	**Autre**
1	0,5	0,5	1	99	<1	51	/	/	<1	/	46
2	1	2	2	100	/	6	/	2	<1	24	67*
3	0,25	0,5	2	98	/	9	/	1	/	13	75
4	0,25	1	4	100	/	2	/	20	/	11	67*
5	0,125	0,5	4	97	/	1	2	25	2	/	67*

L'utilisation d'une quantité de ruthénium de 0,5 %mol. par rapport au furfural et d'une quantité équivalente d'H_2SO_4 (Entrée 1, Tableau 31) favorise grandement l'hydrogénation. En effet, le rendement en THFA est de 51 % dans ces conditions. De plus, nous n'avons pas relevé la présence de solide autre que le catalyseur d'hydrogénation (aucun polymère solide récupéré). Le rendement en autres produits est de 46 %, ce qui indique que près de la moitié du furfural a été converti en sous-produits d'hydrogénations. Nous observons donc le même effet sur les sélectivités qu'en présence d'Aquivion PW98S (Entrée 2, Tableau 30, p191).

Si nous augmentons la quantité de ruthénium pour atteindre 1 %mol. relatif au furfural et que le ratio catalyseur acide / ruthénium est de 2 (Entrée 2, Tableau 31), nous pouvons constater que le furfural est totalement converti. De plus, du solide issu de la décomposition de composés est présent en fin de réaction. Néanmoins, nous avons pu observer lors de la réaction une formation de GVL à hauteur de 24 % de rendement. Ce qui implique que la réaction d'alcoolyse a eu lieu et que le BL formé a été converti en quasi-totalité, le rendement final en BL étant de 2 % dans ce cas.

Afin d'éviter une trop forte dégradation du furfural, tout en gardant l'activité de la réaction d'alcoolyse supérieure à celle de la réaction d'hydrogénation, nous avons gardé un ratio catalyseur acide / ruthénium de 2 mais divisé par 4 les quantités utilisées (Entrée 3, Tableau 31). Nous avons alors obtenu, en fin de réaction, un mélange fluide sans solide supplémentaire. Mais nous avons formé du THFA et de la GVL à hauteur de 9 % et 13 % de rendement. De plus, nous avons obtenu un rendement de 75 % en autres produits. Ce qui signifie que l'hydrogénation est toujours favorisée par rapport à l'alcoolyse. Nous obtenons alors un rendement en BL faible de 1 %.

Pour optimiser de nouveau la formation de BL, nous avons doublé la quantité d'H_2SO_4 tout en conservant une quantité de ruthénium de 0,25 %mol. par rapport au furfural (Entrée 4, Tableau 31). Nous obtenons alors un rendement de 20 % en BL et de 1 % en GVL. Nous formons également des polymères solides. Cela signifie que la réaction d'alcoolyse est favorisé par rapport à la réaction

d'hydrogénation, mais nous formons toujours de la GVL et obtenons un rendement de 67 % d'autres produits, issues de la décomposition de composés.

Pour notre dernière réaction combinant le Ru/Al_2O_3 à l'H_2SO_4 (Entré 5, Tableau 31, p192), nous avons conservé le ratio catalyseur acide / ruthénium de 4, mais divisé par deux les quantités de catalyseurs utilisées pour tenter de limiter la conversion du BL en GVL et la dégradation de nos composés. Nous obtenons alors un rendement de 25 % en BL, des traces de THFA, BFE et 2-DBMF à hauteur de rendements de 1 %, 2 % et 2 %. Cependant, nous obtenons des polymères solides en fin de réaction et un rendement en autre produits de 67 %. Ce qui signifie que nous avons perdu une grande partie du furfural de départ.

L'utilisation d'H_2SO_4 nous permet d'atteindre un rendement maximum de 25 % en BL lors de la conversion du furfural en BL en one-pot en présence de Ru/Al_2O_3. Cependant, la force de cet acide induits une forte dégradation de nos composés en polymères solides, ou catalyse fortement la réaction d'hydrogénation, dont les produits sont probablement du *n*-butanol et des sous-produits d'hydrogénation, ainsi que l'hydrogénation du BL en GVL. De ce fait, une grande partie du furfural est converti en produits non-valorisables, il n'est donc pas avantageux d'utiliser cette combinaison de catalyseurs dans ces conditions.

4.2.2 Utilisation d'$AlCl_3$

L'utilisation d'acide de Bronsted comme l'acide sulfurique conduit à une forte perte de furfural en sous-produits d'hydrogénations ou de polymères solides. L'essai le plus probant nous a permis d'obtenir un rendement de 25 % en BL (Entrée 5, Tableau 31, p192), mais nous avons également perdu environ 67 % du furfural de départ sous forme de polymères solides. Il faut donc trouver une alternative pour minimiser la perte du furfural.

Pour se faire, nous avons testé l'utilisation d'$AlCl_3$ en tant que catalyseur d'alcoolyse. En effet, ce catalyseur nous a permis d'obtenir les meilleurs rendements lors de la butanolyse de l'AF (c.f : Chapitre II : 2.2.1 Suivis cinétiques). Afin d'optimiser le rendement en BL, la quantité d'$AlCl_3$ relative au furfural a été variée de 0,125 %mol. à 2 %mol. relatif au furfural dans une série d'expériences :

Tableau 32 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'$AlCl_3$, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène après 20 h de réaction. (: présence de solide)*

			Rendements (%)						
Entrée	**Quantité catalyseur (%mol. relatif au furfural)**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**BFE**	**BL**	**2-DBMF**	**GVL**	**Autre**
1	0,125	91	61	2	2	7	5	/	14
2	0,25	>99	/	51	/	/	/	/	48
3	0,5	99	/	33	/	4	/	5	57
4	1	>99	/	11	/	13	/	7	68
5	2	100	/	5	3	25	/	3	64*

L'AF est produit à un rendement de 61 % avec l'utilisation de 0,125 %mol. d'$AlCl_3$ relatif au furfural (Entrée 1, Tableau 32). Dans ce cas, il y a une forte accumulation d'AF, cela signifie que la quantité d'$AlCl_3$ est faible devant la quantité de catalyseur d'hydrogénation. Le rendement en BL est de 7 % et peu d'autres produits sont formés (14 % de rendement). La conversion du furfural est alors de 91 %, l'utilisation de taux d'$AlCl_3$ égaux ou supérieur à 0,25 %mol. relatif au furfural (Entrées 2, 3, 4 et 5, Tableau 32) permettent d'obtenir une conversion quasi-totale du furfural (entre 99 % et 100 %).

Un taux de 0,25 %mol. d'$AlCl_3$ favorise l'hydrogénation (Entrée 2, Tableau 32), le rendement en THFA est alors de 51 % et 48 % d'autres produits sont formés, tout comme pour l'Aquivion PW98S ou l'acide sulfurique, il est fort probable que l'hydrogénation du furfural ai permis de former du *n*-butanol.

À un taux de 0,5 %mol. d'$AlCl_3$ (Entrée 3, Tableau 32), nous pouvons constater que du BL est produit à hauteur d'un rendement de 4 %. La réaction d'hydrogénation reste majoritaire devant l'alcoolyse car des rendements en THFA et autres produits de 33 % et 57 % sont obtenus. De la GVL est également produite à un rendement de 5 %.

Quand une quantité de 1 %mol. d'$AlCl_3$ est utilisée (Entrée 4, Tableau 32), le rendement en THFA est de nouveau diminué (11 % de rendement) et une quantité plus importante de BL est formé (13 % de rendement). Cependant, une partie du BL est perdu en GVL (7 % de rendement) et de nombreux autres produits sont formés (68 % de rendement).

Le rendement maximal en BL de 25 % (Entrée 5, Tableau 32, p194) est obtenu avec un taux d'$AlCl_3$ de 2 %mol.. Cependant, nous avons constaté la formation de solides, soit une perte sous forme de polymères du furfural (rendement en autres produits de 64 %). Nous pouvons remarquer que peu de THFA est formé (rendement de 5 %), tout comme le BFE et la GVL (rendement de 3 % et 3 %).

Nous pouvons donc conclure qu'une augmentation de la quantité d'$AlCl_3$ aura tendance à favoriser la réaction d'alcoolyse (pas d'accumulation d'AF) et à augmenter le rendement en BL. Cependant, la réaction d'hydrogénation est également favorisée, ce qui augmente la quantité de THFA et d'autres produits formés. La dégradation du furfural est également catalysée avec l'ajout du catalyseur $AlCl_3$ dans ces conditions, ce qui augmente également la quantité d'autres produits formés et permet la formation de polymères solides en présence de 2 %mol. d'$AlCl_3$.

4.2.3 Utilisation d'hydrochlorure de bétaïne ou d'acide chlorhydrique

L'utilisation d'$AlCl_3$ nous a permis d'obtenir un rendement en BL de 25 % (Entrée 5, Tableau 32, p194), ce qui est un résultat équivalent à l'utilisation d'H_2SO_4 (Entrée 5, Tableau 31, p192). Néanmoins, nous avons perdu 64 % du furfural sous forme de polymères solides ou de sous-produits d'hydrogénation. Nous avons alors utilisé l'hydrochlorure de bétaïne ou l'acide chlorhydrique en tant que catalyseur d'alcoolyse, qui sont moins actifs qu'$AlCl_3$ pour la butanolyse de l'AF :

Tableau 33 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issus de la réaction one-pot du furfural (10 %mass.) dans le n-butanol en présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'hydrochlorure de bétaïne et d'acide chlorhydrique, à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène après 2 h de réaction.

Catalyseur	Quantité catalyseur (%mol. relatif au furfural)	Conversion furfural (%)	Rendements (%)						
			AF	THFA	BFE	BL	2-DBMF	GVL	Autre
Hydrochlorure de bétaïne	9	56	9		7	2	28		10
HCl	1,7	85	13		19	9	28		15

L'utilisation de *n*-butanol, sursaturé en hydrochlorure de bétaïne (présence d'hydrochlorure de bétaïne solide dans le milieu), nous permet de convertir 56 % du furfural de départ après 2 h de réaction (Tableau 33). Le rendement en 2-DBMF, qui est le produit majoritaire, est de 28 %. Nous obtenons des rendements en AF, BFE et BL de 9 %, 7 % et 2 %. Le rendement en BL est bas, comparé aux essais précédents, mais cohérent avec la vitesse de réaction d'alcoolyse de l'hydrochlorure de bétaïne (c.f : Chapitre II : 2.3 Utilisation d'hydrochlorure de bétaïne pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique). Nous n'avons pas dégradé significativement nos composés puisque nous obtenons 10 % de rendement en autres produits et aucun polymère solide n'est récupéré en fin de réaction.

L'HCl nous a permis d'atteindre un rendement en BL plus de 4 fois supérieur à celui issu de la réaction en présence d'hydrochlorure de bétaïne (Tableau 33), soit 9 %. La conversion du furfural est également plus élevée, 85 %, mais le rendement en 2-DBMF est équivalent, 28 %. Nous obtenons un rendement en AF et BFE de 13 % et 19 %, cela signifie que la réaction d'alcoolyse est bien engagée mais que l'hydrogénation est plus rapide que celle-ci puisque l'AF s'accumule. Cependant, le rendement en autres produits est de 15 % et aucun solide issu de la dégradation de nos produits n'est présent en fin de réaction.

L'utilisation d'hydrochlorure de bétaïne ou d'acide chlorhydrique nous permet de former du BL dans des conditions plus douces que précédemment. De ce fait, peu de furfural est perdu en polymères solides ou en sous-produits de l'hydrogénation, comme le *n*-butanol formé en présence d'H_2SO_4 par exemple. Il est alors possible d'envisager un recyclage du milieu afin d'augmenter le rendement de cette conversion.

L'acide chlorhydrique semble être le catalyseur le plus prometteur en combinaison avec Ru/Al_2O_3 pour la conversion one-pot du furfural en BL dans ces conditions. En effet, même si le rendement en BL n'est que de 9 % après 2 h, les rendements en AF et BFE de 13 % et 19 % nous donnent un rendement maximum théorique en BL de 41 %. De plus, 16 % du furfural reste non-converti et 28 % est protégé sous forme d'acétal est peut-être de nouveau converti.

4.3 Compatibilité du catalyseur Ru/Al_2O_3 avec $AlCl_3$, HCl et le *n*-butanol

Afin de vérifier la compatibilité du Ru/Al_2O_3 en présence d'$AlCl_3$, d'HCl et du *n*-butanol, 3 tests de dégradations ont été réalisés.

Le Ru/Al_2O_3 a été placé pendant 20 h sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique, à reflux, en présence d'une solution d'HCl dans le n-butanol (essai A), d'une solution d'$AlCl_3$ dans le *n*-butanol (essai B) et dans le *n*-butanol seul (essai C). Après reflux, les mélanges sont centrifugés, filtré, le solide est alors rincé une fois avec du *n*-butanol puis centrifugé et filtré de nouveau. Le solide est alors séché sous vide jusqu'à stabilisation de sa masse.

4.3.1 Essai A

Le solide récupéré par suite de l'essai A est devenu verdâtre. Le liquide s'est coloré et est devenu bleu/vert. Nous avons également formé une pellicule argentée, type miroir, sur la paroi du ballon utilisé pour le reflux, cela correspond probablement à du ruthénium ou de l'aluminium métalliques qui se sont déposés sur les parois. La masse de solide récupéré est 0,4 % supérieur à la masse de solide de départ.

4.3.2 Essai B

L'essai B a mené à la plus haute prise de masse du catalyseur solide récupéré. En effet, nous avons constaté une augmentation de la masse de catalyseur de 43 %. Le liquide récupéré est vert et le solide jaunâtre, décoloré. Cet augmentation de la masse de catalyseur peut correspondre à une cristallisation d'$AlCl_3$ sous forme de $Al(OH)_3$ à la surface du catalyseur, ainsi qu'à un changement de la matrice du support Al_2O_3.

4.3.3 Essai C

Le liquide récupéré par suite de l'essai C est devenu marron, le solide, à contrario est devenu plus clair et d'aspect délavé. Nous avons constaté une perte de 6 % de la masse de solide de départ. L'analyse ICP décrite dans le chapitre I nous as confirmé que le taux de ruthénium est de 4,3 %mass. sur ce catalyseur frais. Il est alors fort probable que le ruthénium se soit lixivié dans le mélange, sous forme d'oxyde de ruthénium.

Nous pouvons en déduire que le Ru/Al_2O_3 n'est pas stable en présence d'$AlCl_3$ et d'HCl en solution dans le *n*-butanol ou dans le *n*-butanol sous atmosphère d'azote. Il n'est cependant pas exclu qu'une haute pression de dihydrogène (50 bar) stabilise notre catalyseur d'hydrogénation dans ces conditions. En effet, nous avons constaté que le recyclage du Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural est possible (cf. : Chapitre I 3.6 Recyclage du catalyseur Ru/Al_2O_3 pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol).

5 Analyse du Ru/Al_2O_3 après réaction one-pot de conversion du furfural en éthyl lévulinate

Pour compléter l'étude de l'impact de la réaction one-pot sur les catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation, plusieurs analyses ont été réalisées avant et après réaction one-pot sur le Ru/Al_2O_3.

Tout comme pour le Ru/C, une réaction one-pot de conversion du furfural (10 %mass.) dans de l'éthanol, à 120 °C sous 50 bar de dihydrogène pendant 3 h en présence d'hydrochlorure de bétaïne a été réalisée. Le catalyseur solide est ensuite récupéré, lavé avec de l'éthanol, puis de l'eau afin de solubiliser l'hydrochlorure de bétaïne. De nouveau lavé à l'éthanol et séché sous vide à température ambiante jusqu'à stabilisation de la masse.

Nous avons alors constaté que la masse du Ru/Al_2O_3 a diminué de 23,2 %, cela peut être dû à la perte de la matrice de l'alumine qui s'est solubilisé dans le milieu. Contrairement au Ru/C qui a vu sa masse augmentée.

5.1 Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

Nous avons compilé les résultats des analyses ICP dans le tableau suivant :

Tableau 34 : Taux massiques de ruthénium présent sur le Ru/Al_2O_3 avant et après réaction d'hydrogénation et one-pot.

	Ru/Al_2O_3	**Ru/Al_2O_3 après hydrogénation**	**Ru/Al_2O_3 après one-pot**
Taux de ruthénium (%mass.)	4,3	1,9	0,8

Nous pouvons remarquer que, tout comme le Ru/C, la réaction de conversion du furfural en one-pot agit de façon plus importante sur la quantité de métal présent dans le Ru/Al_2O_3 que la réaction d'hydrogénation seule (Tableau 34). Le taux de ruthénium du Ru/ Al_2O_3 est divisé par 2,3 après une réaction d'hydrogénation et par 5,4 après réaction one-pot.

La quantité de ruthénium présent dans le catalyseur Ru/Al_2O_3 diminue d'environ 80 % après une réaction one-pot. Cela signifie que le support du catalyseur est dégradé, cela est cohérent avec la perte de masse observée de 23,2 %.

5.2 Méthode Brunauer, Emmett et Teller

Les analyses BET des catalyseurs avant réaction, après hydrogénation et après réaction one-pot ont été compilés dans le tableau suivant :

Tableau 35 : Résumer des données obtenues par analyse BET des catalyseurs avant réaction, après hydrogénation et après réaction one-pot.

	Ru/Al_2O_3	**Ru/Al_2O_3 après hydrogénation**	**Ru/Al_2O_3 après one-pot**
BET surface area ($m^2.g^{-1}$)	144,3	128,1	115,1
BJH volume pores ($cm^3.g^{-1}$)	0,605	0,580	0,551
BJH average pore diameter (nm)	15,58	17,84	18,45

Le catalyseur Ru/Al_2O_3, après utilisation en réaction one-pot, perd environ 20 % de sa surface spécifique, le volume de ses pores diminue de 9 % et la taille moyenne des pores passe de 15,58 nm à 18,45 nm (Tableau 35). Nous pouvons assimiler ces modifications à une lixiviation de la surface du catalyseur. Cette lixiviation est plus importante en réaction one-pot qu'après une réaction d'hydrogénation seule.

Nous pouvons conclure que le support alumine est plus adapté que le support carbone dans ces conditions, cependant, le catalyseur Ru/Al_2O_3 se dégrade également, libérant du ruthénium et la matrice alumine dans le milieu. Cet effet concorde avec la perte de métal observée par ICP.

5.3 Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

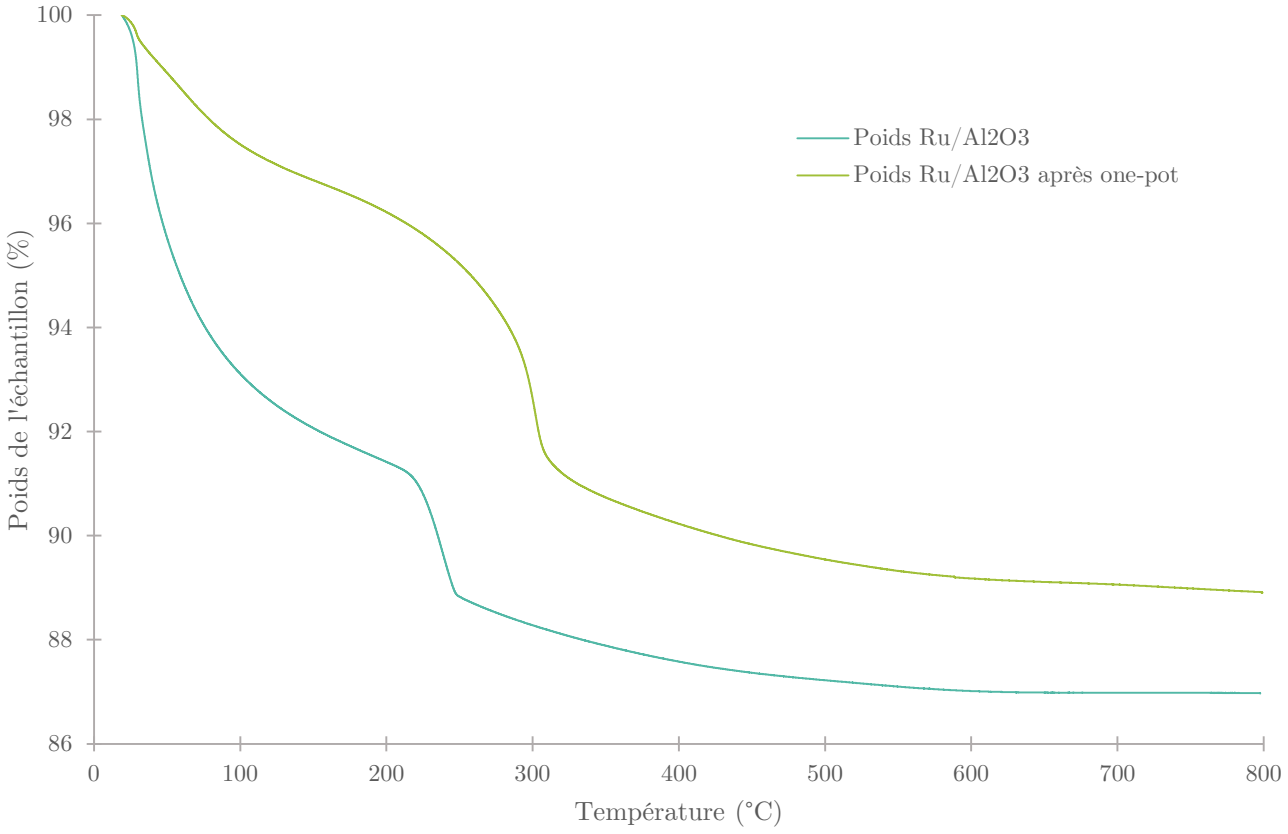


Figure 65 : Analyses ATG du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction one-pot.

Nous pouvons constater une perte de masse d'hydratation entre 25 °C et 100 °C sur les deux échantillons de Ru/Al_2O_3 (Figure 65). Elle est plus importante (8,58 % contre 2,48%) avec le catalyseur frais, car celui-ci n'a pas été séché sous vide (Tableau 36). Il est également possible que des traces d'éthanol soit encore présent en surface du catalyseur utilisé, après traitement.

Tableau 36 : Pertes de masses lors de l'analyse ATG du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction one-pot.

Ru/Al_2O_3		***Ru/Al_2O_3 après one-***	
Intervalle (°C)	**Perte masse (% du total)**	**Intervalle (°C)**	**Perte masse (% du total)**
[25 ; 200]	8,58	[25 ; 100]	2,48
[200 ; 300]	3,14	[100 ; 400]	7,29
[300 ; 800]	1,30	[400 ; 800]	1,33

Tout comme pour le Ru/C et ce qui a été observé précédemment lors de l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/Al_2O_3, nous pouvons constater qu'une perte de masse endothermique à 220 °C, attribué aux résidus de la synthèse de Ru/Al_2O_3, n'est plus présente sur l'ATG réalisée après réaction. Cela signifie que ces résidus de synthèse ont été libérés dans notre milieu réactionnel.

Une perte de masse de masse de 7,29 %, ayant lieu à 300 °C sur le catalyseur Ru/Al_2O_3 après réaction on-pot, correspond probablement à la combustion des polymères fixés en surface de celui-ci. Cette hypothèse est étayée par la présence d'un pic exothermique sur l'ATD à cette température.

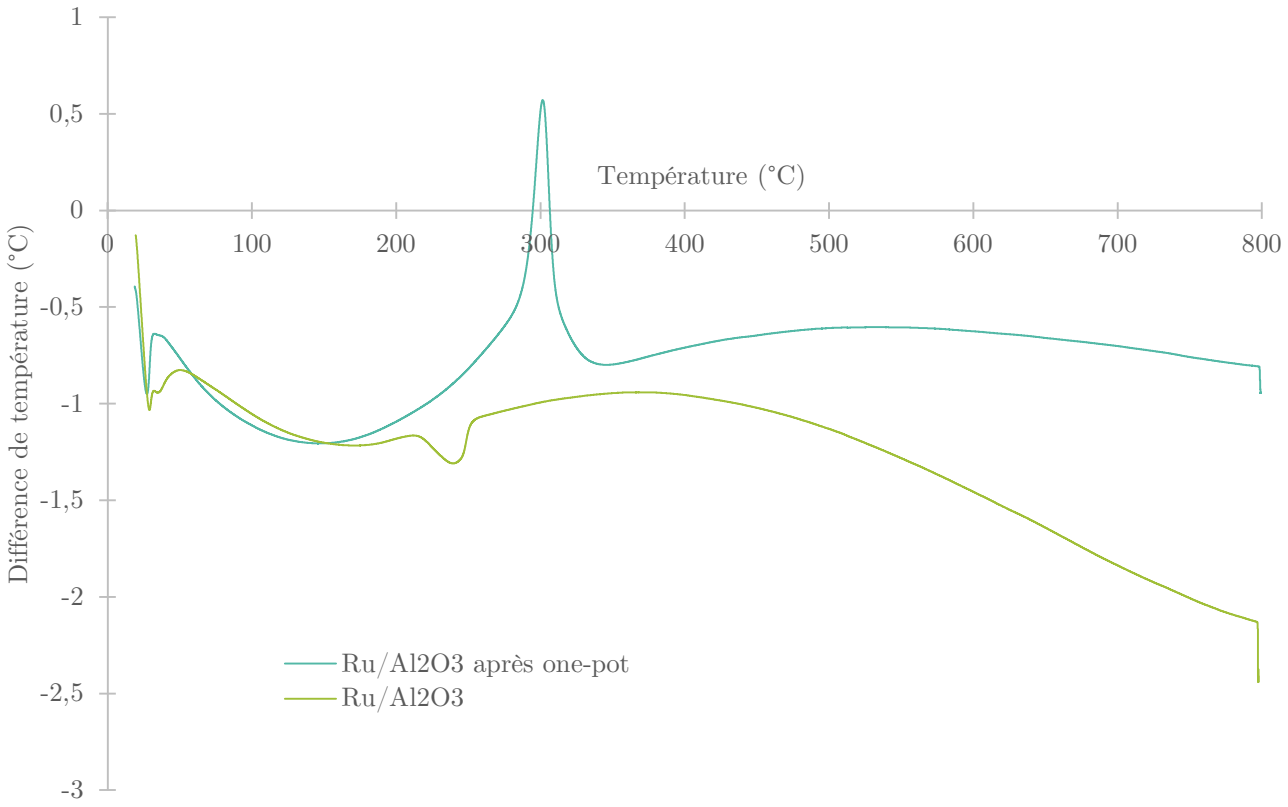
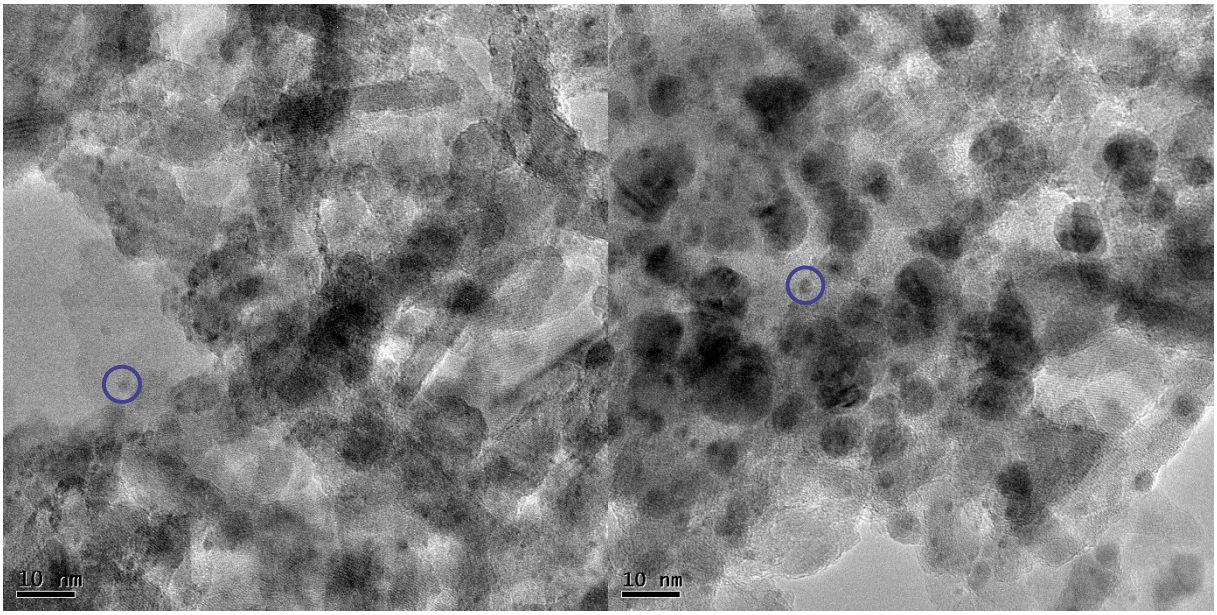


Figure 66 : Analyses ATD du Ru/Al_2O_3 avant et après réaction one-pot.

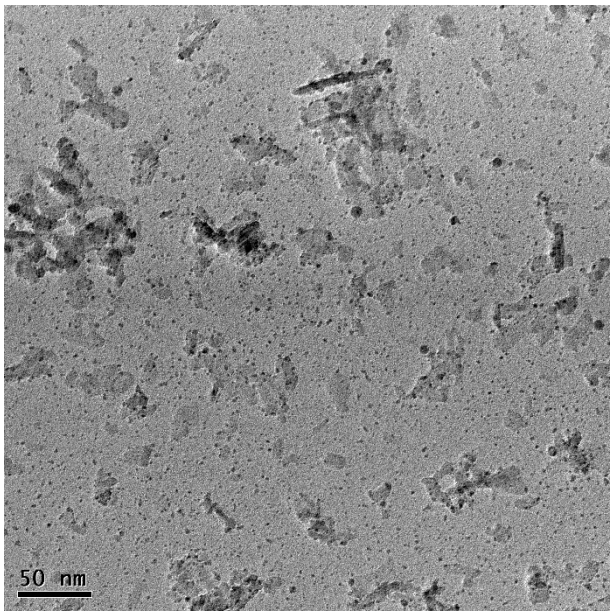
Ces analyses ATD/ATG (Figure 66 ; Figure 65, p200) nous montre que le Ru/C a tendance à adsorber une forte quantité de polymères issus du milieu réactionnel (ici une augmentation de masse de 36,7 % menant à une combustion et une perte de 39,22 % de la masse de départ en ATG). Contrairement au Ru/Al_2O_3, don la matrice se dégrade (conduisant à une perte de masse de 23,2 % après réaction) mais qui adsorbe peu de polymère (combustion et perte de 7,29 % de la masse de catalyseur de départ en ATG).

5.4 Microscopie électronique en transmission



Photographie 10 : Clichés MET du Ru/Al_2O_3 après réaction one-pot.

Tout comme pour le catalyseur Ru/Al_2O_3 après hydrogénation, après une réaction one-pot nous observons des particules de ruthénium dont la taille est d'environ 2 nm (Photographie 10) sur le Ru/Al_2O_3 après réaction one-pot. Nous observons également la présence de phosphore. Les particules de ruthénium sont, soit dispersées sur l'alumine, soit plus ou moins groupées.



Photographie 11 : Clichés MET du Ru/Al_2O_3 après réaction one-pot.

Nous pouvons également constater sur ce cliché (Photographie 11) que des particules de ruthénium se sont détachées du support et se sont déposées sur la membrane carbone utilisée pour l'analyse. Ce qui signifie que l'intégrité de la matrice de l'alumine a été altérée et des particules de ruthénium ont pu se retrouver dans le milieu réactionnel.

Ces clichés sont en accord avec les observations précédemment réalisées à partir des analyses ICP, BET, et ATD/ATG. L'alumine semble s'être dégradée, libérant ainsi le ruthénium dans le milieu, révélant également des particules de phosphores qui n'étaient pas présentent à la surface du catalyseur frais, participant à l'agglomération des particules de ruthénium.

6 Réaction one-pot en quantité stœchiométrique de furfural et d'alcool

Nous avons précédemment constaté que le ratio furfural/éthanol pour l'hydrogénation du furfural en AF n'avait pas d'influence sur la cinétique en présence de Ru/Al_2O_3 dans l'éthanol (cf. : Chapitre I 3.5 Influence de la concentration en furfural). De plus, les réactions d'alcoolyse étudiés avec l'hydrochlorure de bétaïne nous ont permis d'obtenir une bonne sélectivité envers le BL (cf. : Chapitre II 2.3 Utilisation d'hydrochlorure de bétaïne pour la réaction de butanolyse de l'alcool furfurylique). De ce fait, nous avons réalisé des expériences à partir de quantité stœchiométrique de furfural et de *n*-butanol :

Tableau 37 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural en présence de n-butanol en quantité stœchiométriques. En présence de Ru/Al_2O_3 (0,5 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'hydrochlorure de bétaïne en excès (7,5 %mol. relatif au furfural), à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène après 2,5 h de réaction.

Furfural (%mass.)	Conversion furfural (%)	Rendements (%)						
		AF	THFA	BFE	BL	2-DBMF	GVL	Autre
56,5	61	20		11	2	5		23

Après 2,5 h de réaction nous obtenons un rendement de 2 % en BL, ce qui est peu. Nous n'avons pas formé de polymères solides à partir du furfural (Tableau 37). Le milieu liquide a été récupéré très légèrement orange et translucide. Nous pouvons constater une accumulation d'AF, car nous obtenons un rendement de 20 %. Cela peut s'expliquer par une vitesse de réaction d'alcoolyse faible. En effet, nous constatons également une accumulation du BFE avec un rendement d'environ 11 %. Dans ces conditions, nous obtenons un rendement en autres produits d'environ 24 %. Nous avons également constaté qu'un solide translucide, probablement l'hydrochlorure de bétaïne, précipite dans le liquide récupéré après la réaction.

La conversion stœchiométrique du furfural en BL en one-pot dans le *n*-butanol ne semblant pas concluante, car le rendement en BL produit est de 2 %, nous avons décidé de tester l'utilisation d'éthanol dans les mêmes conditions :

Tableau 38 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural en présence d'éthanol en quantité stœchiométriques. En présence de Ru/Al_2O_3 (0,15 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'hydrochlorure de bétaïne en excès (4 %mol. relatif au furfural), à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène.

Furfural (%mass.)	Temps (h)	Conversion furfural (%)	Rendements (%)					
			AF	THFA	EFE	EL	GVL	Autre
65,9	2	35	6		9	11		9
65,7	3,5	72	6		15	20		32

Dans ces conditions, après 2 h de réaction, nous obtenons une conversion du furfural de 35 %. Les rendements en AF, EFE et EL sont de 6 %, 9 % et 11 % (Tableau 38). La perte de furfural au profit d'autres produits est donc faible comparé aux essais précédents. En effet, nous obtenons un rendement en autres produits de 9 %. La conversion du furfural n'étant pas totale, il est probable qu'une grande

majorité des autres produits formés correspondent à l'acétal issu du furfural et de l'éthanol, celui-ci a été observé sur les chromatogrammes et n'a pas pu être quantifié. Cette hypothèse est également étayée par le fait qu'aucune trace de THFA n'est présent, l'hydrogénation ne forme donc pas de sous-produits et aucun résidu solide n'a été récupéré. Dans l'éthanol, nous obtenons un milieu réactionnel translucide, coloré rouge sang et comme dans le *n*-butanol, un solide translucide cristallise dans le liquide après réaction.

Après 3,5 h de réaction, le rendement en EL a presque doublé pour atteindre 20 %. Le rendement en EFE est de 15 %. Le rendement en AF reste constant (6 %), ce qui signifie qu'il ne s'accumule pas et que l'AF est convertie en EFE. Le rendement en autres produits atteint 32 % de rendement, source de furfural car nous avons constaté une augmentation de la présence de 2-EOMF.

Nous avons également réalisé des essais dans des conditions similaires aux précédentes, en remplaçant le Ru/Al_2O_3 par du Ru/C :

Tableau 39 : Conversion du furfural et rendements en différents produits issu de la réaction one-pot du furfural en présence d'éthanol en quantité stœchiométriques. En présence de Ru/C (0,15 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'hydrochlorure de bétaïne en excès (4 %mol. relatif au furfural), à T = 120 °C, P = 50 bar de dihydrogène.

			Rendements (%)					
Furfural (%mass.)	**Temps (h)**	**Conversion furfural (%)**	**AF**	**THFA**	**EFE**	**EL**	**GVL**	**Autre**
65,6	2	62	5		11	7		39
65,5	19	98	<1		<1	1		95

Après 2 h de réaction (Tableau 39), les rendements en AF, EFE et EL sont respectivement de 5 %, 11 % et 7 % et du même ordre de grandeur qu'avec Ru/Al_2O_3. Nous pouvons cependant constater que la conversion du furfural est presque deux fois plus importante qu'avec l'utilisation de Ru/Al_2O_3 (62 % de conversion) et que nous obtenons un rendement en autres produits de 39 %. Ces autres produits correspondent principalement à des polymères solides (Photographie 12), car nous avons observé la formation de solide marron/rougeâtre :

Photographie 12 : Résidu solide issu de la conversion one-pot du furfural en éthyl lévulinate en présence de Ru/C et d'hydrochlorure de bétaïne.

Cela est confirmé car après 19 h de réaction, nous obtenons quasi exclusivement du solide. Le rendement en autres produits est alors de 95 % et les rendements en AF, EFE et EL sont alors d'environ 1 %.

L'utilisation de Ru/C en combinaison avec l'HCl bétaïne n'est donc pas viable pour la formation d'AL à partir du furfural en one-pot.

7 Conclusion

La réaction de conversion one-pot du furfural a été étudiée dans le *n*-butanol et l'éthanol, ce qui nous a permis de déterminer quels composés pouvaient être produits lors de cette réaction, en plus des AL recherchés. Les études distinctes des réactions d'hydrogénation du furfural et d'alcoolyse de l'AF nous ont également renseignés en partie sur les mécanismes et les co-produits mis en jeu. Nous avons compilé les différents chemins réactionnels possibles lors de la réaction one-pot du furfural dans un alcool en présence d'un catalyseur d'hydrogénation et d'un catalyseur acide pour l'alcoolyse dans le schéma suivant :

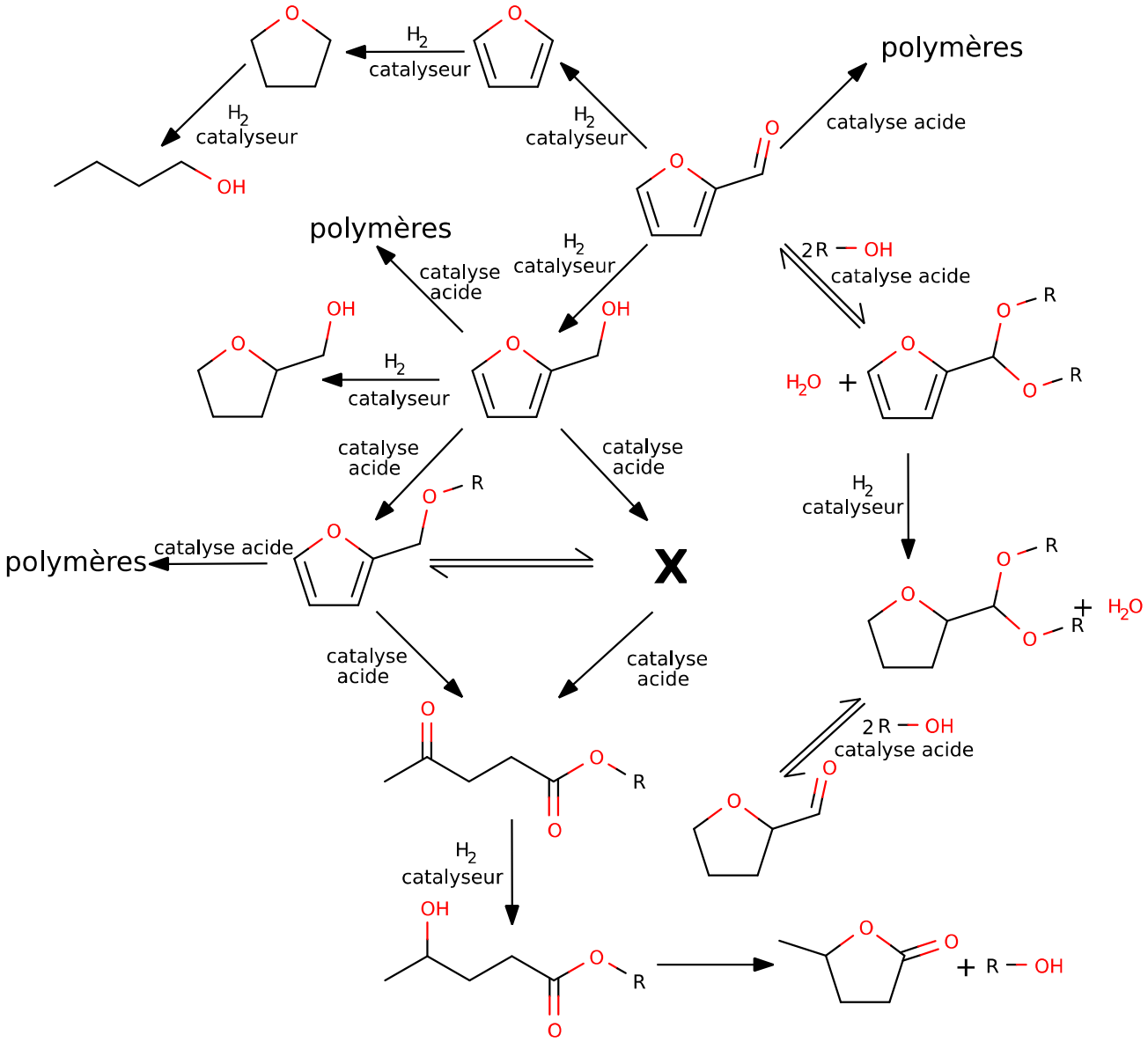


Schéma 52 : Différents types de réaction pouvant avoir lieu lors de la réaction one-pot du furfural en présence d'alcool, de catalyseur hydrogénant, d'hydrogène et d'un catalyseur acide.

Tout le long de ce chapitre, nous avons pu constater que la réaction one-pot ne correspond pas à un cas parfait d'une succession d'hydrogénation et d'alcoolyse. Nous avons pu voir que les catalyseurs employés doivent être compatibles. Le $Bi(OTf)_3$ par exemple, se décompose en milieu hydrogénant. De même, les catalyseurs d'hydrogénation comme le Ru/C et Ru/Al_2O_3 peuvent être dégradés par le milieu réactionnel et les catalyseurs acides. La compatibilité des catalyseurs employés, entre eux et avec le solvant, est primordiale afin de conserver une réaction sélective et pour qu'ils puissent être recyclés.

Nous avons également pu constater que la réaction d'hydrogénation est influencée directement par la présence d'acide. En effet, en présence d'acide fort comme l'acide sulfurique par exemple, mais également en présence d'$AlCl_3$, nous avons relevé la formation d'une grande quantité de sous-produit d'hydrogénation comme le *n*-butanol, ce qui n'était pas le cas lors de l'hydrogénation du furfural seule. Il faut donc réussir à fixer les paramètres réactionnels pour que les interactions entre les réactions soient bénéfiques pour la formation des AL.

Le point le plus critique de cette réaction one-pot reste la polymérisation du furfural. En présence d'acide, le furfural se décompose en humines, de ce fait, la réaction one-pot dégrade le furfural dès le mélange de tous les composés. Le type de catalyseur d'hydrogénation employé peut également favoriser cette dégradation, nous avons constaté cela avec le Ru/C. Il est donc nécessaire de sélectionner les catalyseurs avec soin afin de minimiser cette perte de furfural, car les humines ne sont pas valorisables.

Les conditions réactionnelles nous permettant d'obtenir un rendement maximal en AL dans ce chapitre sont : une température de 120 °C, une pression de 50 bar de dihydrogène, une quantité stœchiométrique de furfural et d'éthanol (65,7 %mass. de furfural) en présence de Ru/Al_2O_3 (0,15 %mol. de ruthénium relatif au furfural) et d'hydrochlorure de bétaïne en excès (4 %mol. relatif au furfural), pendant 3,5 h. Nous obtenons dans ces conditions un rendement en EL de 20 %, ainsi qu'un rendement en EFE et en AF de respectivement 15 % et 6 %. Nous n'avons pas constaté la formation de polymères solides dans ces conditions. De plus, le rendement en autres produits formés est de 32 % et correspond en partie à la formation d'acétal, ils constituent donc une réserve stable de furfural. Sans perte de composés supplémentaire, le rendement théorique maximal en EL dans ces conditions est donc de 91 %.

Conclusion générale

La conversion du furfural en AL permet d'obtenir des composés chimiques à partir de ressources biosourcés. Néanmoins, cette conversion est soumise aux mêmes problématiques que la conversion des sucres. L'une de ces problématiques, est la nécessité de diluer le milieu réactionnel pour éviter une polymérisation des réactifs, ce qui induit une faible sélectivité et de bas rendements. Pour espérer appliquer cette réaction au niveau industrielle, il est nécessaire de réduire la quantité de solvant utilisée.

Les objectifs de cette thèse étaient multiples : tout d'abord, étudier les différentes réactions permettant de convertir le furfural en AL. Ensuite, tenter de combiner ces réactions afin de réaliser cette conversion grâce à une méthode dite one-pot. Enfin, augmenter la concentration en furfural du milieu réactionnel pour optimiser au mieux la réaction.

La première étape de conversion du furfural est son hydrogénation en AF. Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été étudiées : l'hydrogénation en phase gaz en présence de dihydrogène et d'un catalyseur, l'hydrogénation en phase liquide en présence d'un solvant de dihydrogène et d'un catalyseur, ou même l'hydrogénation par transfert d'hydrogène du solvant au furfural. Dans cette thèse nous avons étudié la conversion du furfural en AF en phase liquide en présence d'un alcool. Ce choix de solvant est motivé car l'alcool utilisé dans cette étape est également un réactif de la réaction d'alcoolyse de l'AF. Les catalyseurs étudiés sont le Ru/C et le Ru/Al_2O_3. Nous avons pu constater de nettes différences entre l'utilisations de ces deux catalyseurs : la présence de Ru/C favorise la formation d'acétal et l'activité réactionnelle, alors que la présence de Ru/Al_2O_3 permet une conversion plus sélective du furfural, dans nos conditions réactionnelles (120°C, 50 bar de dihydrogène). Le Ru/Al_2O_3 semble être le meilleur choix de catalyseur dans ces conditions.

Une fois formé par la réaction d'hydrogénation du furfural, l'AF doit être converti en AL. Cette réaction a lieu en présence d'un catalyseur acide et d'un alcool. L'alcoolyse de l'AF dans le *n*-butanol en présence de triflate de bismuth a été étudiée et un modèle cinétique a été mis en place. Choix motivé par l'étude précédemment réalisée par Chappaz et *al.* au laboratoire. L'étude de cette réaction a permis de détecter la présence d'un intermédiaire réactionnel nommé X. La présence de cet intermédiaire nous a permis d'affiner le modèle cinétique présenté. Cependant, malgré des tentatives de purifications et d'analyse de ce composé, il n'a pas été possible de déterminer précisément sa structure. Le modèle cinétique présenté et concordant le plus aux résultats expérimentaux est un modèle de 3 réactions parallèles. L'AF se converti alors simultanément en polymères, en composé inconnu X et en BFE. Le composé X et le BFE sont ensuite convertis en BL. Ce modèle a été appliqué à différentes conditions expérimentales et les vitesses de réactions modélisées ont été comparées entre elles afin de déterminer les conditions réactionnelles optimales dans notre intervalle d'étude. Le rendement le plus élevé en AL a été obtenu en présence de 0,1 %mol. de $Bi(OTf)_3$, relatif à l'AF, dans une solution à 10 %mass. d'AF dans le *n*-butanol anhydre, après 2 h à reflux (117 °C).

Par la suite, des essais ont été réalisés en présence d'autres catalyseurs acides, comme AlC_3, HCl (gaz) et l'hydrochlorure de bétaïne par exemple. Ces catalyseurs présentent une sélectivité plus élevée envers l'AL qu'en présence de $Bi(OTf)_3$ dans les conditions optimales présentées précédemment. Cependant, leur activité est plus faible que celle du $Bi(OTf)_3$, cela est dû à leur désactivation par largage d'HCl. L'hydrochlorure de bétaïne permet de prévenir cet effet mais sa faible solubilité dans le n-butanol réduit son activité et les rendements obtenus sont faibles (50 % en BL après 25 h de réaction). La plus haute sélectivité en AL est obtenue en présence d'HCl ou d'hydrochlorure de bétaïne, on obtient alors une sélectivité d'environ 50 % en BFE et 50 % en BL.

La mise en place la méthode one-pot (conversion du furfural en AL) a été réalisée en étudiant préalablement les interactions entre les différents catalyseurs et les différents produits pouvant être formés. On constate alors, que le furfural peut être converti en de nombreux composés : en polymères (en présence d'acide), en *n*-butanol et en acétal. L'AF formé par hydrogénation peut également polymériser et être hydrogéné en THFA. Par la suite, l'AL formé peut être converti en GVL. Des combinaisons de catalyseurs d'hydrogénation et catalyseur acide d'alcoolyse ont été étudiées. Il semble que la présence du support carboné du catalyseur Ru/C favorise la formation de polymères solides et donc la dégradation du furfural. En présence de Ru/Al_2O_3, les catalyseurs acides forts transforment également le furfural et ses dérivés en polymères solides. L'utilisation de Ru/Al_2O_3 en présence d'hydrochlorure de bétaïne nous permet d'obtenir, en présence de quantité stœchiométrique de furfural et d'éthanol, à 120 °C et à une pression de 50 bar de dihydrogène, une sélectivité d'environ 28 % en EL et 21 % en EFE, le reste étant de l'AF non converti et des acétals, sources de furfural. Il semble donc que ces conditions réactionnelles soient les plus prometteuse pour la conversion directe du furfural en AL.

Nous pouvons donc conclure cette étude par le fait qu'il a été montré qu'il est possible de convertir le furfural en AL en milieu concentré (65 % mass. de furfural dans l'éthanol en condition stœchiométrique). La présence de catalyseurs sélectionnés selon leurs propriétés pour cette conversion, permet d'éviter une forte dégradation du furfural, principal verrou de son exploitation.

Il est maintenant nécessaire d'améliorer l'activité de cette conversation. Pour ce faire, il peut être intéressant de rechercher un catalyseur bifonctionnel hétérogène, combinant la fonction d'hydrogénation et d'alcoolyse. Améliorer la modélisation cinétique, en ajoutant un modèle cinétique d'hydrogénation, ou en ajoutant les interactions et les divers produits secondaire formés, pourrait permettre d'optimiser les quantités de catalyseurs employées et le rendement global de la réaction.

Le développement d'un réacteur continu pilote, grâce au différents modèles cinétiques mis en place, est une étape cruciale pour permettre la compréhension poussée et la mise en place à l'échelle industrielle de la conversion one-pot du furfural en AL. L'étude de cette conversion en réacteur batch, effectuée dans cette thèse, est une étape préliminaire ayant permis de relever les points d'études importants, comme le type de catalyseurs employés, la concentration en furfural, l'identification des composés formés et la modélisation cinétique.

Références

1. Totten GE. *A Timeline of Highlights from the Histories of ASTM Commitee D02 and the Petroleum Industry*. Accessed August 26, 2020. https://www.astm.org/COMMIT/D02/to1899_index.html

2. IEA. *IEA World Energy Balances and Statistics 2019.*; 2019. https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-energy-balances-and-statistics

3. IEA. *The Future of Petrochemicals.*; 2018. Accessed August 26, 2020. https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/the_future_of_petrochemicals.pdf

4. ARIA. *Explosion Catastrophique d'un Nuage de Cyclohexane.*; 2008. Accessed August 26, 2020. https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/FD_5611_flixborough_1974_fr.pdf

5. Bailly O. Bhopal, l'infinie catastrophe.https://www.monde-diplomatique.fr/2004/12/BAILLY/11723. Accessed August 26, 2020.

6. Euronews. Menace de marée noire sur la Louisiane.https://fr.euronews.com/2010/04/26/menace-de-maree-noire-sur-la-louisiane. Published April 26, 2010.

7. De Lacour G. Deepwater horizon: un an après.http://www.journaldelenvironnement.net/article/deepwater-horizon-un-an-apres,22705. Published April 15, 2011. Accessed August 26, 2020.

8. Obs. Comprendre le naufrage de l'Erika en 8 chiffres.https://www.nouvelobs.com/societe/20120925.OBS3440/comprendre-le-naufrage-de-l-erika-en-8-chiffres.html. Published September 25, 2012. Accessed August 26, 2020.

9. France 3 Normandie. *Des Images de Drone Spectaculaires de l'usine de Lubrizol Après l'incendie.*; 2019. Accessed August 26, 2020. https://www.youtube.com/watch?v=vaAFRFxccvY

10. Préfet de la seine-maritime. *Incendie Au Sein de l'entreprise Lubrizol.*; 2020. Accessed August 26, 2020. https://www.seine-maritime.gouv.fr/Actualites/Lubrizol/Chronologie-des-publications/Mise-a-jour-Incendie-au-sein-de-l-entreprise-Lubrizol

11. « Le pétrole n'est pas renouvelable ».https://www.connaissancedesenergies.org/le-petrole-nest-pas-renouvelable-150513#notes. Accessed August 26, 2020.

12. BP. *BP Statistical Review of World Energy 2016.*; 2016.

13. Larousse É. Définitions : biomasse - Dictionnaire de français Larousse. Accessed November 4, 2020. https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/biomasse/9439

14. Bar-On YM, Phillips R, Milo R. The biomass distribution on Earth. *PNAS*. doi:10.1073/pnas.1711842115

15. ROUDART L. *Terres Cultivables et Terres Cultivées : Apports de l'analyse Croisée de Trois Bases de Données à l'échelle Mondiale*. https://www.alimenterre.org/system/files/ressources/pdf/99_ministere_agri_10-09_article_roudart_terres_cultivables_cultivees-2.pdf

16. Rubin EM. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature*. 2008;454(7206):841-845. doi:10.1038/nature07190

17. Ponnusamy VK, Nguyen DD, Dharmaraja J, et al. A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresour Technol*. 2019;271:462-472. doi:10.1016/j.biortech.2018.09.070

18. Glazer AN, Nikaido H. *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*. W.H. Freeman; 1995.

19. Sun R. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels - 1st Edition. Accessed August 28, 2020. https://www.elsevier.com/books/cereal-straw-as-a-resource-for-sustainable-biomaterials-and-biofuels/sun/978-0-444-53234-3

20. Ummartyotin S, Manuspiya H. A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renew Sustain Energy Rev*. 2015;41:402-412. doi:10.1016/j.rser.2014.08.050

21. Vibe Scheller H, Ulvskov P. Hemicelluloses. *Annu Rev Plant Biol*. Published online January 29, 2010. doi:10.1146/annurev-arplant-042809-112315

22. Environment UN. *Rapport Sur La Situation Mondiale Des Énergies Renouvelables 2019*.; 2019. Accessed August 31, 2020. http://www.unenvironment.org/fr/resources/rapport/rapport-sur-la-situation-mondiale-des-energies-renouvelables-2019

23. RTE. *Bilan Électrique 2019*.; 2019. https://assets.rte-france.com/prod/public/2020-06/bilan-electrique-2019_1_0.pdf

24. Kaushika ND, Reddy KS, Kaushik K. *Sustainable Energy and the Environment: A Clean Technology Approach*. Springer International Publishing; 2016. doi:10.1007/978-3-319-29446-9

25. Nussbaumer T. Combustion and Co-combustion of Biomass: Fundamentals, Technologies, and Primary Measures for Emission Reduction. *Energy Fuels*. 2003;17(6):1510-1521. doi:10.1021/ef030031q

26. Leung DYC, Wu X, Leung MKH. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energy*. 2010;87(4):1083-1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006

27. Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresour Technol*. 2002;83(1):1-11. doi:10.1016/S0960-8524(01)00212-7

28. Mahalaxmi S, Williford C. Biochemical Conversion of Biomass to Fuels. In: Chen W-Y, Suzuki T, Lackner M, eds. *Handbook of Climate Change Mitigation and Adaptation*. Springer International Publishing; 2017:1777-1811. doi:10.1007/978-3-319-14409-2_26

29. U.S. Department of Energy. *Top Value Added Chemicals from Biomass*.; 2004. https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf

30. Gandini A, Belgacem MN. Furans in polymer chemistry. *Prog Polym Sci*. 1997;22(6):1203-1379. doi:10.1016/S0079-6700(97)00004-X

31. Lewkowski J. Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives. *Arkivoc*. Published online 2001. Accessed September 14, 2020. http://indexb.l3s.uni-hannover.de/pdf/20028.pdf

32. Jarry A, Seraudie Y. Procédé de production par fermentation d'acide itaconique. Published online October 4, 2001. Accessed October 6, 2020. https://patents.google.com/patent/EP0684314B1/fr

33. Glycérol - Société Chimique de France. Accessed September 14, 2020. https://www.societechimiquedefrance.fr/Glycerol.html

34. 2-Furaldéhyde (FT 40). Généralités - Fiche toxicologique - INRS. Accessed September 4, 2020. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_40

35. ltd R and M. Furfural Market for Solvents, Pharmaceuticals, Furfuryl Alcohol and Other Applications: Global Industry Perspective, Comprehensive Analysis, Size, Share, Growth, Segment, Trends and Forecast, 2016 - 2022. Accessed September 4, 2020. https://www.researchandmarkets.com/reports/4429391/furfural-market-for-solvents-pharmaceuticals

36. Cummins BH. Furfural extraction of middle distillates. Published online November 10, 1970. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US3539504A/en

37. Humphrey IW. Method of purifying rosin. Published online April 26, 1938. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US2115490A/en

38. Sheffield DH. Method of refining rosin. Published online September 28, 1937. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US2094503/en

39. Renberg GA. Butene and butadiene purification by plural stage distillation. Published online February 1, 1966. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US3232849A/en

40. Woerner RC. Extractive distillation process. Published online March 20, 1962. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US3026253A/en

41. Novotny EE. Phenol-furfural resin and method of making same. Published online November 26, 1929. Accessed September 7, 2020. https://patents.google.com/patent/US1737121A/en

42. Brown LH. Resin Forming Reactions of Furfural and Phenol. *Ind Eng Chem*. 1952;44(11):2673-2675. doi:10.1021/ie50515a051

43. : ::Crop Guard is a powerful nematicide that kills all harmfull nematodes on contact for smart farming manufactured by Illovo Sugar Ltd::: Accessed September 7, 2020. http://www.cropguard.co.za/home.html

44. The Chemistry and Technology of Furfural and its Many By-Products, Volume 13 - 1st Edition. Accessed November 29, 2019. https://www.elsevier.com/books/the-chemistry-and-technology-of-furfural-and-its-many-by-products/zeitsch/978-0-444-50351-0

45. Hoydonckx HE, Rhijn WMV, Rhijn WV, Vos DED, Jacobs PA. Furfural and Derivatives. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. American Cancer Society; 2007. doi:10.1002/14356007.a12_119.pub2

46. Cunningham RL, Carlson KD, Bagby MO. Extracted sweet sorghum substrates as a source of fermentable sugars. *Appl Biochem Biotechnol*. 1988;17(1):117-124. doi:10.1007/BF02779150

47. Sauerländer. *Chemie Organischer Naturstoffe*. Aarau; 1974.

48. Singh A, Mishra P, eds. 3 Extraction of pentosans from lignocellulosic materials. In: *Progress in Industrial Microbiology*. Vol 33. Microbial Pentose Utilization. Elsevier; 1995:71-98. doi:10.1016/S0079-6352(06)80043-3

49. Arnold DR, Buzzard JL. A novel process for furfural production. In: ; 2003. https://ift.co.za/media/mediafiles/archive/SAIChE%20Congress%202003%20Arnold%20and%20Buzzard%20paper.pdf

50. Galego N, Gandini A. Photopolymerization of 2-furaldehyde. *J Polym Sci Polym Chem Ed*. 1977;15(4):1027-1028. doi:10.1002/pol.1977.170150422

51. Miner CS, Brownlee HJ. Process of manufacturing furfural. Published online November 12, 1929. Accessed September 4, 2020. https://patents.google.com/patent/US1735084A/en

52. Ernst S. Digesting apparatus. Published online May 22, 1962. Accessed September 4, 2020. https://patents.google.com/patent/US3035962A/en?oq=US+3035962

53. Zeitsch KJ. Process for the manufacture of furfural. Published online August 17, 2000. Accessed September 4, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2000047569A1/en?oq=WO00%2f47569

54. Zeitsch KJ. Process for the production of furfural from lignosulphonate waste liquor. Published online October 26, 2000. Accessed September 4, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2000063488A1/en?oq=WO+00%2f63488

55. Prasad S, Singh A, Joshi HC. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resour Conserv Recycl*. 2007;50(1):1-39. doi:10.1016/j.resconrec.2006.05.007

56. Kim M, Day DF. Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *J Ind Microbiol Biotechnol*. 2011;38(7):803-807. doi:10.1007/s10295-010-0812-8

57. Zheng H-Y, Zhu Y-L, Teng B-T, et al. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *J Mol Catal Chem*. 2006;246(1):18-23. doi:10.1016/j.molcata.2005.10.003

58. Bhosale MVK, Kulkarni SG, Kulkarni PS. Ionic Liquid and Biofuel Blend: A Low–cost and High Performance Hypergolic Fuel for Propulsion Application. *ChemistrySelect*. 2016;1(9):1921-1925. doi:10.1002/slct.201600358

59. Forbes FS, Van Splinter PA. Liquid Rocket Propellants. In: Meyers RA, ed. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*. Academic Press; 2003:741-777. doi:10.1016/B0-12-227410-5/00385-9

60. Kulkarni SG, Bagalkote VS, Patil SS, Kumar UP, Kumar VA. Theoretical Evaluation and Experimental Validation of Performance Parameters of New Hypergolic Liquid Fuel Blends with Red Fuming Nitric Acid as Oxidizer. *Propellants Explos Pyrotech*. 2009;34(6):520-525. doi:10.1002/prep.200800061

61. 李宁, 李广亿, 张涛, 王爱琴, 王晓东, 丛昱. Method for preparing JP-10 aviation fuel from furfuryl alcohol. Published online June 2, 2020. Accessed November 2, 2020. https://patents.google.com/patent/CN106866345B/en

62. Chang KK, Hutchings DA. Furan no-bake foundry binders and their use. Published online May 21, 2002. Accessed November 2, 2020. https://patents.google.com/patent/US6391942B1/en

63. Foundry Technology - 2nd Edition. Accessed November 2, 2020. https://www.elsevier.com/books/foundry-technology/beeley/978-0-7506-4567-6?aaref=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F

64. Lande S, Westin M, Schneider M. Properties of furfurylated wood. *Scand J For Res*. 2004;19(sup5):22-30. doi:10.1080/0282758041001915

65. Cheremisinoff NP. *Industrial Solvents Handbook, Revised And Expanded (Chemical Industries)*. CRC Press; 2003.

66. Li X, Jia P, Wang T. Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals. *ACS Catal*. 2016;6(11):7621-7640. doi:10.1021/acscatal.6b01838

67. Bozell JJ, Moens L, Elliott DC, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resour Conserv Recycl*. 2000;28(3):227-239. doi:10.1016/S0921-3449(99)00047-6

68. Ghorpade V, Hanna M. Industrial Applications for Levulinic Acid. In: Campbell GM, Webb C, McKee SL, eds. *Cereals: Novel Uses and Processes*. Springer US; 1997:49-55. doi:10.1007/978-1-4757-2675-6_7

69. Furfuryl Alcohol from China and Thailand | USITC. Accessed September 11, 2020. https://www.usitc.gov/investigations/701731/2006/furfuryl_alcohol_china_and_thailand/second_review_expedited.htm

70. Blank I, Pascual EC, Devaud S, et al. Degradation of the Coffee Flavor Compound Furfuryl Mercaptan in Model Fenton-type Reaction Systems. *J Agric Food Chem*. 2002;50(8):2356-2364. doi:10.1021/jf011329m

71. Macleod AJ. *Flavors and Fragrances: A World Perspective*. Vol 3. Elsevier Science Publishers BV.; 1988. Accessed November 3, 2020. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ffj.2730030411

72. NIIR Project Consultancy. *Modern Technology Of Synthetic Resins & Their Applications (2nd Revised Edition)*.; 2018. Accessed November 4, 2020. https://www.niir.org/books/book/modern-technology-synthetic-resins-their-applications-2nd-revised-edition-niir-board-consultants-engineers/isbn-9788178330921/zb,,47,a,2,0,3e8/index.html

73. Norton AJ. Furan Resins. *Ind Eng Chem*. 1948;40(2):236-238. doi:10.1021/ie50458a011

74. Arthur LW. Process for hydrogenating furfural. Published online April 20, 1937. Accessed September 8, 2020. https://patents.google.com/patent/US2077422A/en

75. Seo G, Chon H. Hydrogenation of furfural over copper-containing catalysts. *J Catal*. 1981;67(2):424-429. doi:10.1016/0021-9517(81)90302-X

76. Bankmann M, Ohmer J, Tacke T. Formed copper catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. Published online January 7, 1997. Accessed September 8, 2020. https://patents.google.com/patent/US5591873A/en

77. Rao R, Dandekar A, Baker RTK, Vannice MA. Properties of Copper Chromite Catalysts in Hydrogenation Reactions. *J Catal.* 1997;171(2):406-419. doi:10.1006/jcat.1997.1832

78. Rao RS, Baker RTK, Vannice MA. Furfural hydrogenation over carbon-supported copper. *Catal Lett.* 1999;60(1):51-57. doi:10.1023/A:1019090520407

79. Kijeński J, Winiarek P, Paryjczak T, Lewicki A, Mikołajska A. Platinum deposited on monolayer supports in selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl Catal Gen.* 2002;233(1):171-182. doi:10.1016/S0926-860X(02)00140-0

80. Nagaraja BM, Siva Kumar V, Shasikala V, et al. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Catal Commun.* 2003;4(6):287-293. doi:10.1016/S1566-7367(03)00060-8

81. Wu J, Shen Y, Liu C, Wang H, Geng C, Zhang Z. Vapor phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over environmentally friendly Cu–Ca/SiO2 catalyst. *Catal Commun.* 2005;6(9):633-637. doi:10.1016/j.catcom.2005.06.009

82. Reddy BM, Reddy GK, Rao KN, Khan A, Ganesh I. Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde. *J Mol Catal Chem.* 2007;265(1):276-282. doi:10.1016/j.molcata.2006.10.034

83. Huang W, Li H, Zhu B, Feng Y, Wang S, Zhang S. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over catalysts prepared via sonochemistry. *Ultrason Sonochem.* 2007;14(1):67-74. doi:10.1016/j.ultsonch.2006.03.002

84. Sitthisa S, Sooknoi T, Ma Y, Balbuena PB, Resasco DE. Kinetics and mechanism of hydrogenation of furfural on Cu/SiO2 catalysts. *J Catal.* 2011;277(1):1-13. doi:10.1016/j.jcat.2010.10.005

85. Xu C, Zheng L, Deng D, Liu J, Liu S. Effect of activation temperature on the surface copper particles and catalytic properties of Cu–Ni–Mg–Al oxides from hydrotalcite-like precursors. *Catal Commun.* 2011;12(11):996-999. doi:10.1016/j.catcom.2011.03.011

86. Sitthisa S, An W, Resasco DE. Selective conversion of furfural to methylfuran over silica-supported NiFe bimetallic catalysts. *J Catal.* 2011;284(1):90-101. doi:10.1016/j.jcat.2011.09.005

87. Liu D, Zemlyanov D, Wu T, et al. Deactivation mechanistic studies of copper chromite catalyst for selective hydrogenation of 2-furfuraldehyde. *J Catal.* 2013;299:336-345. doi:10.1016/j.jcat.2012.10.026

88. An K, Musselwhite N, Kennedy G, Pushkarev VV, Robert Baker L, Somorjai GA. Preparation of mesoporous oxides and their support effects on Pt nanoparticle catalysts in catalytic hydrogenation of furfural. *J Colloid Interface Sci.* 2013;392:122-128. doi:10.1016/j.jcis.2012.10.029

89. Dong F, Zhu Y, Zheng H, Zhu Y, Li X, Li Y. Cr-free Cu-catalysts for the selective hydrogenation of biomass-derived furfural to 2-methylfuran: The synergistic effect of metal and acid sites. *J Mol Catal Chem.* 2015;398:140-148. doi:10.1016/j.molcata.2014.12.001

90. Vargas-Hernández D, Rubio-Caballero JM, Santamaría-González J, et al. Furfuryl alcohol from furfural hydrogenation over copper supported on SBA-15 silica catalysts. *J Mol Catal Chem.* 2014;383-384:106-113. doi:10.1016/j.molcata.2013.11.034

91. Li M, Hao Y, Cárdenas-Lizana F, Keane MA. Selective production of furfuryl alcohol via gas phase hydrogenation of furfural over Au/Al2O3. *Catal Commun*. 2015;69:119-122. doi:10.1016/j.catcom.2015.06.007

92. Jiménez-Gómez CP, Cecilia JA, Márquez-Rodríguez I, et al. Gas-phase hydrogenation of furfural over Cu/CeO2 catalysts. *Catal Today*. 2017;279:327-338. doi:10.1016/j.cattod.2016.02.014

93. Jiménez-Gómez CP, Cecilia JA, Moreno-Tost R, Maireles-Torres P. Nickel Phosphide/Silica Catalysts for the Gas-Phase Hydrogenation of Furfural to High–Added–Value Chemicals. *ChemCatChem*. 2017;9(14):2881-2889. doi:10.1002/cctc.201700312

94. Li M, Collado L, Cárdenas-Lizana F, Keane MA. Role of Support Oxygen Vacancies in the Gas Phase Hydrogenation of Furfural over Gold. *Catal Lett*. 2018;148(1):90-96. doi:10.1007/s10562-017-2228-9

95. R. Bertolini G, Jiménez-Gómez CP, Cecilia JA, Maireles-Torres P. Gas-Phase Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Cu-ZnO-Al2O3 Catalysts Prepared from Layered Double Hydroxides. *Catalysts*. 2020;10(5):486. doi:10.3390/catal10050486

96. Witt GGD. Catalytic hydrogenation of furfural. Published online April 20, 1937. Accessed September 9, 2020. https://patents.google.com/patent/US2077409A/en?oq=US2077409

97. Pierre M. Method for the catalytic hydrogenation of furfural. Published online September 18, 1956. Accessed September 9, 2020. https://patents.google.com/patent/US2763666A/en

98. Thomas WRD, Hort EV. Catalyst comprising Raney nickel with adsorbed molybdenum compound. Published online May 8, 1979. Accessed September 9, 2020. https://patents.google.com/patent/US4153578A/en?oq=United+States+Pat.%2c+4%2c153%2c578%2c+1979

99. Miya B. Method of producing copper-iron-aluminum catalysts. Published online February 24, 1981. Accessed September 9, 2020. https://patents.google.com/patent/US4252689A/en?oq=US4252689%2c+1981

100. Baijun L, Lianhai L, Bingchun W, Tianxi C, Katsuyoshi Iwatani. Liquid phase selective hydrogenation of furfural on Raney nickel modified by impregnation of salts of heteropolyacids. *Appl Catal Gen*. 1998;171(1):117-122. doi:10.1016/S0926-860X(98)00081-7

101. Lee S-P, Chen Y-W. Selective Hydrogenation of Furfural on Ni—P, Ni—B, and Ni—P—B Ultrafine Materials. *Ind Eng Chem Res*. 1999;38(7):2548-2556. doi:10.1021/ie990071a

102. Chen X, Li H, Luo H, Qiao M. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Mo-doped Co-B amorphous alloy catalysts. *Appl Catal Gen*. 2002;233(1):13-20. doi:10.1016/S0926-860X(02)00127-8

103. Li H, Luo H, Zhuang L, Dai W, Qiao M. Liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over the Fe-promoted Ni-B amorphous alloy catalysts. *J Mol Catal Chem*. 2003;203(1):267-275. doi:10.1016/S1381-1169(03)00368-6

104. Li H, Zhang S, Luo H. A Ce-promoted Ni–B amorphous alloy catalyst (Ni–Ce–B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol. *Mater Lett*. 2004;58(22):2741-2746. doi:10.1016/j.matlet.2004.04.003

105. Li H, Chai W-M, Luo H-S, Li H-X. Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Co-B Amorphous Catalysts Prepared by Chemical Reduction in Variable Media. *Chin J Chem*. 2006;24(12):1704-1708. doi:10.1002/cjoc.200690319

106. Merlo AB, Vetere V, Ruggera JF, Casella ML. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. *Catal Commun*. 2009;10(13):1665-1669. doi:10.1016/j.catcom.2009.05.005

107. Vetere V, Merlo AB, Ruggera JF, Casella ML. Transition metal-based bimetallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde. *J Braz Chem Soc*. 2010;21(5):914-920. doi:10.1590/S0103-50532010000500021

108. Wei S, Cui H, Wang J, et al. Preparation and activity evaluation of NiMoB/γ-Al2O3 catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation. *Particuology*. 2011;9(1):69-74. doi:10.1016/j.partic.2010.05.009

109. Xu C, Zheng L, Liu J, Huang Z. Furfural Hydrogenation on Nickel-promoted Cu-containing Catalysts Prepared from Hydrotalcite-Like Precursors. *Chin J Chem*. 2011;29(4):691-697. doi:10.1002/cjoc.201190142

110. Gowda AS, Parkin S, Ladipo FT. Hydrogenation and hydrogenolysis of furfural and furfuryl alcohol catalyzed by ruthenium(II) bis(diimine) complexes. *Appl Organomet Chem*. 2012;26(2):86-93. doi:10.1002/aoc.2819

111. Zhao Y. Facile synthesis of Pd nanoparticles on SiO2 for hydrogenation of biomass-derived furfural. *Environ Chem Lett*. 2014;12(1):185-190. doi:10.1007/s10311-013-0424-4

112. Liu S, Amada Y, Tamura M, Nakagawa Y, Tomishige K. One-pot selective conversion of furfural into 1,5-pentanediol over a Pd-added Ir–ReOx/SiO2 bifunctional catalyst. *Green Chem*. 2014;16(2):617-626. doi:10.1039/C3GC41335G

113. Yan K, Chen A. Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu–Cr catalyst. *Energy*. 2013;58:357-363. doi:10.1016/j.energy.2013.05.035

114. Villaverde MM, Bertero NM, Garetto TF, Marchi AJ. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. *Catal Today*. 2013;213:87-92. doi:10.1016/j.cattod.2013.02.031

115. Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK. Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Appl Catal Gen*. 2013;454:127-136. doi:10.1016/j.apcata.2012.12.010

116. Yan K, Chen A. Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu–Fe catalyst. *Fuel*. 2014;115:101-108. doi:10.1016/j.fuel.2013.06.042

117. Lesiak M, Binczarski M, Karski S, et al. Hydrogenation of furfural over Pd–Cu/Al2O3 catalysts. The role of interaction between palladium and copper on determining catalytic properties. *J Mol Catal Chem*. 2014;395:337-348. doi:10.1016/j.molcata.2014.08.041

118. Yuan Q, Zhang D, Haandel L van, et al. Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs. *J Mol Catal Chem*. 2015;406:58-64. doi:10.1016/j.molcata.2015.05.015

119. Audemar M, Ciotonea C, De Oliveira Vigier K, et al. Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol in the Presence of a Recyclable Cobalt/SBA-15 Catalyst. *ChemSusChem*. 2015;8(11):1885-1891. doi:10.1002/cssc.201403398

120. Srivastava S, Mohanty P, Parikh JK, Dalai AK, Amritphale SS, Khare AK. Cr-free Co–Cu/SBA-15 catalysts for hydrogenation of biomass-derived α-, β-unsaturated aldehyde to alcohol. *Chin J Catal*. 2015;36(7):933-942. doi:10.1016/S1872-2067(15)60870-1

121. Fulajtárova K, Soták T, Hronec M, Vávra I, Dobročka E, Omastová M. Aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd–Cu catalysts. *Appl Catal Gen*. 2015;502:78-85. doi:10.1016/j.apcata.2015.05.031

122. Chen X, Zhang L, Zhang B, Guo X, Mu X. Highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pt nanoparticles supported on g-C 3 N 4 nanosheets catalysts in water. *Sci Rep*. 2016;6(1):1-13. doi:10.1038/srep28558

123. Romano PN, de Almeida JMAR, Carvalho Y, Priecel P, Falabella Sousa-Aguiar E, Lopez-Sanchez JA. Microwave-Assisted Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol Employing a Green and Noble Metal-Free Copper Catalyst. *Chemsuschem*. 2016;9(24):3387-3392. doi:10.1002/cssc.201601398

124. Rogowski J, Andrzejczuk M, Berlowska J, et al. WxC-β-SiC Nanocomposite Catalysts Used in Aqueous Phase Hydrogenation of Furfural. *Molecules*. 2017;22(11):2033. doi:10.3390/molecules22112033

125. Xie L, Chen T, Chan HC, Shu Y, Gao Q. Hydrogen Doping into MoO3 Supports toward Modulated Metal–Support Interactions and Efficient Furfural Hydrogenation on Iridium Nanocatalysts. *Chem – Asian J*. 2018;13(6):641-647. doi:10.1002/asia.201701661

126. Deng Y, Gao R, Lin L, et al. Solvent Tunes the Selectivity of Hydrogenation Reaction over α-MoC Catalyst. *J Am Chem Soc*. 2018;140(43):14481-14489. doi:10.1021/jacs.8b09310

127. Guo P, Liao S, Tong X. Heterogeneous Nickel Catalysts Derived from 2D Metal–Organic Frameworks for Regulating the Selectivity of Furfural Hydrogenation. *ACS Omega*. 2019;4(26):21724-21731. doi:10.1021/acsomega.9b02443

128. Chen K, Ling J-L, Wu C-D. In Situ Generation and Stabilization of Accessible Cu/Cu2O Heterojunctions inside Organic Frameworks for Highly Efficient Catalysis. *Angew Chem*. 2020;132(5):1941-1947. doi:10.1002/ange.201913811

129. Salnikova KE, Larichev YV, Sulman EM, et al. Selective Hydrogenation of Biomass-Derived Furfural: Enhanced Catalytic Performance of Pd—Cu Alloy Nanoparticles in Porous Polymer. *ChemPlusChem*. 2020;85(8):1697-1703. doi:10.1002/cplu.202000383

130. Wang Y, Lu Y, Cao Q, Fang W. A magnetic CoRu–CoOX nanocomposite efficiently hydrogenates furfural to furfuryl alcohol at ambient H2 pressure in water. *Chem Commun*. 2020;56(26):3765-3768. doi:10.1039/D0CC01039A

131. Fan Y, Li S, Wang Y, et al. Tuning the synthesis of polymetallic-doped ZIF derived materials for efficient hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Nanoscale*. Published online August 3, 2020. doi:10.1039/D0NR04098C

132. Huang S, Yang N, Wang S, Sun Y, Zhu Y. Tuning the synthesis of platinum–copper nanoparticles with a hollow core and porous shell for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Nanoscale*. 2016;8(29):14104-14108. doi:10.1039/C6NR03894H

133. Panagiotopoulou P, Martin N, Vlachos DG. Liquid-Phase Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural over Homogeneous Lewis Acid–Ru/C Catalysts. *ChemSusChem*. 2015;8(12):2046-2054. doi:10.1002/cssc.201500212

134. Li H, Liu X, Yang T, Zhao W, Saravanamurugan S, Yang S. Porous Zirconium–Furandicarboxylate Microspheres for Efficient Redox Conversion of Biofuranics. *ChemSusChem*. 2017;10(8):1761-1770. doi:10.1002/cssc.201601898

135. Chang X, Liu A-F, Cai B, Luo J-Y, Pan H, Huang Y-B. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to 2-Methylfuran and 2-Methyltetrahydrofuran over Bimetallic Copper–Palladium Catalysts. *ChemSusChem*. 2016;9(23):3330-3337. doi:10.1002/cssc.201601122

136. Xiao P, Zhu J, Zhao D, Zhao Z, Zaera F, Zhu Y. Porous LaFeO3 Prepared by an in Situ Carbon Templating Method for Catalytic Transfer Hydrogenation Reactions. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(17):15517-15527. doi:10.1021/acsami.9b00506

137. Prasertsab A, Maihom T, Probst M, Wattanakit C, Limtrakul J. Furfural to Furfuryl Alcohol: Computational Study of the Hydrogen Transfer on Lewis Acidic BEA Zeolites and Effects of Cation Exchange and Tetravalent Metal Substitution. *Inorg Chem*. 2018;57(11):6599-6605. doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00741

138. López-Asensio R, Jiménez Gómez CP, García Sancho C, Moreno-Tost R, Cecilia JA, Maireles-Torres P. Influence of Structure-modifying Agents in the Synthesis of Zr-doped SBA-15 Silica and Their Use as Catalysts in the Furfural Hydrogenation to Obtain High Value-added Products through the Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction. *Int J Mol Sci*. 2019;20(4):828. doi:10.3390/ijms20040828

139. Li J, Liu J, Zhou H, Fu Y. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol over Nitrogen-Doped Carbon-Supported Iron Catalysts. *ChemSusChem*. 2016;9(11):1339-1347. doi:10.1002/cssc.201600089

140. Dunlop AP, Peters FN. The Nature of Furfuryl Alcohol. *Ind Eng Chem*. 1942;34(7):814-817. doi:10.1021/ie50391a010

141. Barr JB, Wallon SB. The chemistry of furfuryl alcohol resins. *J Appl Polym Sci*. 1971;15(5):1079-1090. doi:10.1002/app.1971.070150504

142. Choura M, Belgacem NM, Gandini A. The acid-catalyzed polycondensation of furfuryl alcohol: Old puzzles unravelled. *Macromol Symp*. 1997;122(1):263-268. doi:10.1002/masy.19971220141

143. Conley RT, Metil I. An investigation of the structure of furfuryl alcohol polycondensates with infrared spectroscopy. *J Appl Polym Sci*. 1963;7(1):37-52. doi:10.1002/app.1963.070070104

144. Schmitt CR. Polyfurfuryl Alcohol Resins. *Polym-Plast Technol Eng*. 1974;3(2):121-158. doi:10.1080/03602557408545025

145. Govers FX. Solvent refining oil. Published online July 20, 1937. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/US2087473A/en?oq=US2087473

146. Ferrer NB, Prats LG, COMPANY CE, Boliart JC. Degreasing compositions derived from levulinic acid (a compound obtainable from biomass) and process for degreasing metal surfaces. Published online January 2, 2013. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/EP2540871A1/en?oq=EP2540871

147. de Freitas JJR, de Freitas JCR, da Silva LP, de Freitas Filho JR, Kimura GYV, Srivastava RM. Microwave-induced one-pot synthesis of 4-[3-(aryl)-1,2,4-oxadiazol-5-yl]-butan-2-ones under solvent free conditions. *Tetrahedron Lett*. 2007;48(35):6195-6198. doi:10.1016/j.tetlet.2007.06.116

148. Shen W, Kim J-S, Kish PE, et al. Design and synthesis of vidarabine prodrugs as antiviral agents. *Bioorg Med Chem Lett*. 2009;19(3):792-796. doi:10.1016/j.bmcl.2008.12.031

149. Mancini RJ, Li RC, Tolstyka ZP, Maynard HD. Synthesis of a photo-caged aminooxy alkane thiol. *Org Biomol Chem*. 2009;7(23):4954-4959. doi:10.1039/B904195H

150. Pratap R, Ram VJ. A regioselective synthesis of aryl substituted arylacetates through ring transformation by ethyl levulinate. *Tetrahedron Lett*. 2006;47(30):5389-5391. doi:10.1016/j.tetlet.2006.05.071

151. Manzer L. Process for making 5-methyl -N-alkyl-2-pyrrolidone from alkyl amines and alkyl levulinate esters. Published online November 2, 2006. Accessed September 15, 2020. https://patents.google.com/patent/US20060247443A1/en?oq=US+20060247443

152. Démolis A, Essayem N, Rataboul F. Synthesis and Applications of Alkyl Levulinates. *ACS Sustain Chem Eng*. 2014;2(6):1338-1352. doi:10.1021/sc500082n

153. Yontz DJ. Fragrant formulations, methods of manufacture thereof and articles comprising the same. Published online November 10, 2011. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/US20110274643A1/en?oq=US20110274643

154. Harmer MA, Kapur V, Williams SR. Closed-cell tannin-based foams without formaldehyde. Published online March 28, 2013. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2012162645A3/en?oq=WO2012162645

155. Mullen BD, Badarinarayana V, Hall ES, TJOSSAS MJ, Leibig CM. Stabilized levulinic ester ketals. Published online April 18, 2013. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2013055781A1/en?oq=Wo2013055781

156. Bloom P. Levulinic acid ester derivatives as reactive plasticizers and coalescent solvents. Published online August 23, 2007. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2007094922A2/en?oq=WO2007094922

157. Rieth LR, Leibig CM, Pratt J, Jackson M. Latex coating compositions including carboxy ester ketal coalescents, methods of manufacture, and uses thereof. Published online February 16, 2012. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2012021826A2/en?oq=WO2012021826

158. Jungbluth H, Gottlieb K, Wessendorf R. Flüssige kraftstoffe. Published online September 29, 1994. Accessed February 17, 2021. https://patents.google.com/patent/WO1994021753A1/en?oq=WO9421753

159. Manzer LE. Preparation of levulinic acid esters from alpha-angelica lactone and olefins. Published online August 18, 2005. Accessed February 17, 2021. https://patents.google.com/patent/WO2005075405A1/en?oq=WO2005%2f075405

160. Fagan PJ, Korovessi E, Manzer LE, Mehta R, Thomas SM. Preparation of levulinic acid esters and formic acid esters from biomass and olefins. Published online October 16, 2003. Accessed February 17, 2021. https://patents.google.com/patent/WO2003085071A1/en?oq=WO2003085071

161. Zhang Z, Dong K, Zhao Z (Kent). Efficient Conversion of Furfuryl Alcohol into Alkyl Levulinates Catalyzed by an Organic–Inorganic Hybrid Solid Acid Catalyst. *ChemSusChem*. 2011;4(1):112-118. doi:10.1002/cssc.201000231

162. Huang Y-B, Yang T, Zhou M-C, Pan H, Fu Y. Microwave-assisted alcoholysis of furfural alcohol into alkyl levulinates catalyzed by metal salts. *Green Chem*. 2016;18(6):1516-1523. doi:10.1039/C5GC01581B

163. Maldonado GMG, Assary RS, Dumesic JA, Curtiss LA. Acid-catalyzed conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate in liquid ethanol. *Energy Environ Sci*. 2012;5(10):8990-8997. doi:10.1039/C2EE22486K

164. Ren D, Fu J, Li L, Liu Y, Jin F, Huo Z. Efficient conversion of biomass-derived furfuryl alcohol to levulinate esters over commercial α-Fe2O3. *RSC Adv*. 2016;6(26):22174-22178. doi:10.1039/C5RA24319J

165. Lange J-P, Graaf W, Haan R. Conversion of Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate using Solid Acid Catalysts. *ChemSusChem*. 2009;2:437-441. doi:10.1002/cssc.200800216

166. Nandiwale KY, Pande AM, Bokade VV. One step synthesis of ethyl levulinate biofuel by ethanolysis of renewable furfuryl alcohol over hierarchical zeolite catalyst. *RSC Adv*. 2015;5(97):79224-79231. doi:10.1039/C5RA13520F

167. Sankar Enumula S, Swamy Koppadi K, Gurram VRB, Raju Burri D, Kamaraju SRR. Conversion of furfuryl alcohol to alkyl levulinate fuel additives over Al 2 O 3 /SBA-15 catalyst. *Sustain Energy Fuels*. 2017;1(3):644-651. doi:10.1039/C6SE00103C

168. Tiwari MS, Gawade AB, Yadav GD. Magnetically separable sulfated zirconia as highly active acidic catalysts for selective synthesis of ethyl levulinate from furfuryl alcohol. *Green Chem*. 2017;19(4):963-976. doi:10.1039/C6GC02466A

169. Wang G, Zhang Z, Song L. Efficient and selective alcoholysis of furfuryl alcohol to alkyl levulinates catalyzed by double SO3H-functionalized ionic liquids. *Green Chem*. 2014;16(3):1436-1443. doi:10.1039/C3GC41693C

170. Zhu S, Chen C, Xue Y, Wu J, Wang J, Fan W. Graphene Oxide: An Efficient Acid Catalyst for Alcoholysis and Esterification Reactions. *ChemCatChem*. 2014;6(11):3080-3083. doi:10.1002/cctc.201402574

171. Peng L, Gao X, Chen K. Catalytic upgrading of renewable furfuryl alcohol to alkyl levulinates using AlCl3 as a facile, efficient, and reusable catalyst. *Fuel*. 2015;160:123-131. doi:10.1016/j.fuel.2015.07.086

172. Gao X, Peng L, Li H, Chen K. Formation of Humin and Alkyl Levulinate in the Acid-catalyzed Conversion of Biomass-derived Furfuryl Alcohol. *BioResources*. 2015;10(4):6548-6564.

173. Hsu CC, Chasar DW. Process for the manufacture of levulinic acid and esters. Published online November 25, 1980. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/US4236021A/en?oq=US+4%2c236%2c021

174. Capai B, Lartigau G. Preparation of laevulinic acid. Published online December 29, 1992. Accessed September 17, 2020. https://patents.google.com/patent/US5175358A/en?oq=US+5%2c175%2c358

175. Farone WA, Cuzens JE. Method for the production of levulinic acid and its derivatives. Published online April 25, 2000. Accessed September 18, 2020. https://patents.google.com/patent/US6054611A/en?oq=US6%2c054%2c611

176. Lange J-P, Van DGWD. A process for the conversion of furfuryl alcohol into levulinic acid or alkyl levulinate. Published online September 7, 2007. Accessed September 15, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2007023173A8/en?oq=WO+2007023173

177. Guigo N, Mija A, Vincent L, Sbirrazzuoli N. Chemorheological analysis and model-free kinetics of acid catalysed furfuryl alcohol polymerization. *Phys Chem Chem Phys*. 2007;9(39):5359-5366. doi:10.1039/B707950H

178. Neves P, Lima S, Pillinger M, Rocha SM, Rocha J, Valente AA. Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts. *Catal Today*. 2013;218-219:76-84. doi:10.1016/j.cattod.2013.04.035

179. Song D, An S, Sun Y, Guo Y. Efficient conversion of levulinic acid or furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by heteropoly acid and ZrO2 bifunctionalized organosilica nanotubes. *J Catal*. 2016;333:184-199. doi:10.1016/j.jcat.2015.10.018

180. Lima TM, Lima CGS, Rathi AK, et al. Magnetic ZSM-5 zeolite: a selective catalyst for the valorization of furfuryl alcohol to γ-valerolactone, alkyl levulinates or levulinic acid. *Green Chem*. 2016;18(20):5586-5593. doi:10.1039/C6GC01296E

181. Hao R, He J, Zhao L, Zhang Y. HPAs and POM-based ILs Catalyzed Effective Conversion of Furfuryl Alcohol to Alkyl Levulinate. *ChemistrySelect*. 2017;2(26):7918-7924. doi:10.1002/slct.201701675

182. Zhao G, Hu L, Sun Y, Zeng X, Lin L. Conversion of Biomass-Derived Furfuryl Alcohol into Ethyl Levulinate Catalyzed by Solid Acid in Ethanol. *BioResources*. 2014;9(2):2634-2644.

183. Kean JR, Graham AE. Indium(III) triflate promoted synthesis of alkyl levulinates from furyl alcohols and furyl aldehydes. *Catal Commun*. 2015;59:175-179. doi:10.1016/j.catcom.2014.10.013

184. Chappaz A, Lai J, De Oliveira Vigier K, et al. Selective Conversion of Concentrated Feeds of Furfuryl Alcohol to Alkyl Levulinates Catalyzed by Metal Triflates. *ACS Sustain Chem Eng*. 2018;6(3):4405-4411. doi:10.1021/acssuschemeng.8b00100

185. Melero JA, Morales G, Iglesias J, Paniagua M, Hernández B, Penedo S. Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas. *Appl Catal Gen*. 2013;466:116-122. doi:10.1016/j.apcata.2013.06.035

186. Siva Sankar E, Mohan V, Suresh M, Saidulu G, David Raju B, Rama Rao KS. Vapor phase esterification of levulinic acid over ZrO2/SBA-15 catalyst. *Catal Commun*. 2016;75:1-5. doi:10.1016/j.catcom.2015.10.013

187. Kumaravel S, Thiripuranthagan S, Radhakrishnan R, et al. Liquid Phase Esterification of Levulinic Acid into Ethyl Levulinate Over Sulphobenzylated Nanoporous Al-SBA-15 Catalyst. *J Nanosci Nanotechnol*. 2019;19(11):6965-6977. doi:10.1166/jnn.2019.16637

188. Enumula SS, Gurram VRB, Chada RR, Burri DR, Kamaraju SRR. Clean synthesis of alkyl levulinates from levulinic acid over one pot synthesized WO3-SBA-16 catalyst. *J Mol Catal Chem*. 2017;426:30-38. doi:10.1016/j.molcata.2016.10.032

189. Patil CR, Niphadkar PS, Bokade VV, Joshi PN. Esterification of levulinic acid to ethyl levulinate over bimodal micro–mesoporous H/BEA zeolite derivatives. *Catal Commun*. 2014;43:188-191. doi:10.1016/j.catcom.2013.10.006

190. Nandiwale KY, Yadava SK, Bokade VV. Production of octyl levulinate biolubricant over modified H-ZSM-5: Optimization by response surface methodology. *J Energy Chem*. 2014;23(4):535-541. doi:10.1016/S2095-4956(14)60182-0

191. Nandiwale KY, Bokade VV. Environmentally benign catalytic process for esterification of renewable levulinic acid to various alkyl levulinates biodiesel. *Environ Prog Sustain Energy*. 2015;34(3):795-801. doi:10.1002/ep.12042

192. Ramli NAS, Sivasubramaniam D, Amin NAS. Esterification of Levulinic Acid Using ZrO2-Supported Phosphotungstic Acid Catalyst for Ethyl Levulinate Production. *BioEnergy Res*. 2017;10(4):1105-1116. doi:10.1007/s12155-017-9872-1

193. Zhou S, Jiang D, Liu X, Chen Y, Yin D. Titanate nanotubes-bonded organosulfonic acid as solid acid catalyst for synthesis of butyl levulinate. *RSC Adv*. 2018;8(7):3657-3662. doi:10.1039/C7RA12994G

194. Tian Y, Zhang R, Zhao W, Wen S, Xiang Y, Liu X. A New Sulfonic Acid-Functionalized Organic Polymer Catalyst for the Synthesis of Biomass-Derived Alkyl Levulinates. *Catal Lett*. Published online May 14, 2020. doi:10.1007/s10562-020-03253-5

195. Przypis M, Matuszek K, Chrobok A, Swadźba-Kwaśny M, Gillner D. Inexpensive and tuneable protic ionic liquids based on sulfuric acid for the biphasic synthesis of alkyl levulinates. *J Mol Liq*. 2020;308:113166. doi:10.1016/j.molliq.2020.113166

196. Negus MP, Mansfield AC, Leadbeater NE. The preparation of ethyl levulinate facilitated by flow processing: The catalyzed and uncatalyzed esterification of levulinic acid. *J Flow Chem*. 2015;5(3):148-150. doi:10.1556/1846.2015.00005

197. 이재우, 임한진. Procédé pour produire simultanément du biodiesel, de l'additif pour biodiesel, et du formate d'alkyle à partir de microalgues. Published online September 15, 2016. Accessed September 16, 2020. https://patents.google.com/patent/WO2016143988A1/en?oq=WO+2016143988

198. Latos P, Szelwicka A, Boncel S, Jurczyk S, Swadźba-Kwaśny M, Chrobok A. Highly Efficient Synthesis of Alkyl Levulinates from α-Angelica Lactone, Catalyzed with Lewis Acidic Trifloaluminate Ionic Liquids Supported on Carbon Nanotubes. *ACS Sustain Chem Eng*. 2019;7(5):5184-5191. doi:10.1021/acssuschemeng.8b06066

199. Garves KDCD. Darstellung von alkoxymethylfurfuralen und alkyllevulinaten aus cellulose oder lignocellulosen oder staerke und alkoholen. Published online January 7, 1988. Accessed September 15, 2020. https://patents.google.com/patent/DE3621517A1/en?oq=Jan+7%2c+1988+DE+3621517+A1+

200. Le Van Mao R, Zhao Q, Dima G, Petraccone D. New Process for the Acid-Catalyzed Conversion of Cellulosic Biomass (AC3B) into Alkyl Levulinates and Other Esters Using a Unique

One-Pot System of Reaction and Product Extraction. *Catal Lett*. 2011;141(2):271-276. doi:10.1007/s10562-010-0493-y

201. Yamada T, Yamaguchi M, Kubo S, Hishikawa Y. Direct Production of Alkyl Levulinates from Cellulosic Biomass by a Single-Step Acidic Solvolysis System at Ambient Atmospheric Pressure. *BioResources*. 2015;10(3):4961-4969.

202. 李炜, 杨卫平, 徐岩杰, et al. Method for preparing levulinate from sulfonic acid-functionalized heteropoly acid catalytic cellulose employing alcoholysis. Published online March 11, 2015. Accessed September 15, 2020. https://patents.google.com/patent/CN104402724A/en?oq=CN+104402724

203. Yu F, Zhong R, Chong H, Smet M, Dehaen W, F. Sels B. Fast catalytic conversion of recalcitrant cellulose into alkyl levulinates and levulinic acid in the presence of soluble and recoverable sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s. *Green Chem*. 2017;19(1):153-163. doi:10.1039/C6GC02130A

204. Zhou S, Yang X, Zhang Y, et al. Efficient conversion of cellulose to methyl levulinate over heteropoly acid promoted by Sn-Beta zeolite. *Cellulose*. 2019;26(17):9135-9147. doi:10.1007/s10570-019-02743-z

205. Zhou L, Gao D, Yang J, Yang X, Su Y, Lu T. Conversion of recalcitrant cellulose to alkyl levulinates and levulinic acid via oxidation pretreatment combined with alcoholysis over Al2(SO4)3. *Cellulose*. 2020;27(3):1451-1463. doi:10.1007/s10570-019-02903-1

206. Saravanamurugan S, Riisager A. Zeolite Catalyzed Transformation of Carbohydrates to Alkyl Levulinates. *ChemCatChem*. 2013;5(7):1754-1757. doi:10.1002/cctc.201300006

207. Liu R, Chen J, Huang X, Chen L, Ma L, Li X. Conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural and alkyl levulinates catalyzed by sulfonic acid-functionalized carbon materials. *Green Chem*. 2013;15(10):2895-2903. doi:10.1039/C3GC41139G

208. Chen J, Zhao G, Chen L. Efficient production of 5-hydroxymethylfurfural and alkyl levulinate from biomass carbohydrate using ionic liquid-based polyoxometalate salts. *RSC Adv*. 2013;4(8):4194-4202. doi:10.1039/C3RA45632C

209. B. SR, P. KK, D. DL, N. L. One pot selective transformation of biomass derived chemicals towards alkyl levulinates over titanium exchanged heteropoly tungstate catalysts. *Catal Today*. 2018;309:269-275. doi:10.1016/j.cattod.2017.05.040

210. Zhao S, Xu G, Chang C, Fang S, Liu Z, Du F. Direct Conversion of Carbohydrates into Ethyl Levulinate with Potassium Phosphotungstate as an Efficient Catalyst. *Catalysts*. 2015;5(4):1897-1910. doi:10.3390/catal5041897

211. Pinheiro PF, Chaves DM, da Silva MJ. One-pot synthesis of alkyl levulinates from biomass derivative carbohydrates in tin(II) exchanged silicotungstates-catalyzed reactions. *Cellulose*. 2019;26(13):7953-7969. doi:10.1007/s10570-019-02665-w

212. Gupta D, Mukesh C, K. Pant K. Topotactic transformation of homogeneous phosphotungastomolybdic acid materials to heterogeneous solid acid catalyst for carbohydrate conversion to alkyl methylfurfural and alkyl levulinate. *RSC Adv*. 2020;10(2):705-718. doi:10.1039/C9RA03300A

213. Wang M, Peng L, Gao X, He L, Zhang J. Efficient one-pot synthesis of alkyl levulinate from xylose with an integrated dehydration/transfer-hydrogenation/alcoholysis process. *Sustain Energy Fuels*. 2020;4(3):1383-1395. doi:10.1039/C9SE00982E

214. Antunes MM, Lima S, Neves P, et al. Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates. *Appl Catal B Environ*. 2016;182:485-503. doi:10.1016/j.apcatb.2015.09.053

215. Antunes MM, Lima S, Neves P, et al. One-pot conversion of furfural to useful bio-products in the presence of a Sn,Al-containing zeolite beta catalyst prepared via post-synthesis routes. *J Catal*. 2015;329:522-537. doi:10.1016/j.jcat.2015.05.022

216. Zhu S, Cen Y, Guo J, Chai J, Wang J, Fan W. One-pot conversion of furfural to alkyl levulinate over bifunctional Au-H4SiW12O40/ZrO2 without external H2. *Green Chem*. 2016;18(20):5667-5675. doi:10.1039/C6GC01736C

217. Tang K, Xie S, Cofield GR, Yang X, Tian E, Lin H. Catalytic Transfer Hydrogenation of Furfural for the Production of Ethyl Levulinate: Interplay of Lewis and Brønsted Acidities. *Energy Technol*. 2018;6(9):1826-1831. doi:10.1002/ente.201700973

218. Chen H, Ruan H, Lu X, Fu J, Langrish T, Lu X. Catalytic conversion of furfural to methyl levulinate in a single-step route over Zr/SBA-15 in near-critical methanol. *Chem Eng J*. 2018;333:434-442. doi:10.1016/j.cej.2017.09.180

219. Peng L, Gao X, Yu X, Li H, Zhang J, He L. Facile and High-Yield Synthesis of Alkyl Levulinate Directly from Furfural by Combining Zr-MCM-41 and Amberlyst-15 without External H2. *Energy Fuels*. 2019;33(1):330-339. doi:10.1021/acs.energyfuels.8b03422

220. Bui L, Luo H, Gunther WR, Román-Leshkov Y. Domino Reaction Catalyzed by Zeolites with Brønsted and Lewis Acid Sites for the Production of γ-Valerolactone from Furfural. *Angew Chem Int Ed*. 2013;52(31):8022-8025. doi:10.1002/anie.201302575

221. Silaghi M-C, Chizallet C, Raybaud P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous Mesoporous Mater*. 2014;191:82-96. doi:10.1016/j.micromeso.2014.02.040

222. Chen B, Li F, Huang Z, Lu T, Yuan Y, Yuan G. Integrated Catalytic Process to Directly Convert Furfural to Levulinate Ester with High Selectivity. *ChemSusChem*. 2014;7(1):202-209. doi:10.1002/cssc.201300542

223. Kim T, Jeong J, Rahman M, Zhu E, Mahajan D. Characterizations of furfuryl alcohol oligomer/polymerization catalyzed by homogeneous and heterogeneous acid catalysts. *Korean J Chem Eng*. 2014;31(12):2124-2129. doi:10.1007/s11814-014-0322-x

224. Zanetti JE. ALPHA FURFURYL ETHERS. I. *J Am Chem Soc*. 1927;49(4):1065-1067. doi:10.1021/ja01403a028

225. Neves P, Antunes MM, Russo PA, et al. Production of biomass-derived furanic ethers and levulinate esters using heterogeneous acid catalysts. *Green Chem*. 2013;15(12):3367-3376. doi:10.1039/C3GC41908H

226. Manjunathan P, Shanbhag DY, Vinu A, Shanbhag GV. Recognizing soft templates as stimulators in multivariate modulation of tin phosphate and its application in catalysis for alkyl

levulinate synthesis. *Catal Sci Technol*. Published online October 27, 2020. doi:10.1039/D0CY01637C

227. Bernal HG, Oldani C, Funaioli T, Galletti AMR. AQUIVION® perfluorosulfonic acid resin for butyl levulinate production from furfuryl alcohol. *New J Chem*. 2019;43(37):14694-14700. doi:10.1039/C9NJ03747K

228. Zhao D, Wang Y, Delbecq F, Len C. Continuous flow conversion of alkyl levulinates into γ-valerolactone in the presence of Ru/C as catalyst. *Mol Catal*. 2019;475:110456. doi:10.1016/j.mcat.2019.110456

Annexe

1 Résolution des systèmes d'équations différentielles

1.1 Modèle I

1.1.1 Système d'équations différentielles

$$\begin{cases} \frac{dn_X}{dt} = -k_1.n_X & (1) \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_X - k_2.n_B & (2) \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_B & (3) \\ n_{X_0} = n_X + n_B + n_C & (4) \end{cases}$$

1.1.2 Expression de n_X

L'équation (1) peut s'intégrer directement :

$$\int_{n_{X_0}}^{n_X} \frac{dn_X}{n_X} = -\,k_1 \int_0^t dt \qquad (1.1)$$

$$\ln(n_X) - \ln(n_{X_0}) = -k_1.t \qquad (1.2)$$

On obtient alors l'expression :

$$n_X = n_{X_0}.e^{-k_1.t} \qquad (1.3)$$

1.1.3 Expression de n_B

Nous pouvons écrire l'équation (2) de cette façon :

$$\frac{dn_B}{dt} + k_2.n_B = k_1.n_X \qquad (2.0)$$

Nous ne pouvons pas résoudre directement cette équation différentielle, pour ce faire, nous allons effectuer l'approximation de Lagrange, il faut alors résoudre l'équation différentielle précédente, sans second membre, en l'intégrant à une fonction inconnue près, que nous noterons U:

$$\frac{dn_B}{dt} + k_2.n_B = 0 \qquad (2')$$

La résolution est similaire à celle de l'équation (1), on obtient après intégration :

$$n_B = U.e^{-k_2.t} \qquad (2'.1)$$

Nous allons ensuite dériver cette fonction, ce qui nous permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{dU}{dt}e^{-k_2.t} - k_2.U.e^{-k_2.t} \qquad (2'.2)$$

Il nous faut maintenant déterminer la fonction U. Nous allons introduire les expressions (2'.1) et (2'.2) et (1.3) dans l'équation (2.0), nous obtenons alors :

$$\frac{dU}{dt}e^{-k_2.t} - k_2.U.e^{-k_2.t} + k_2.U.e^{-k_2.t} = k_1.n_{X_0}.e^{-k_1.t} \qquad (2'.3)$$

$$\frac{dU}{dt}e^{-k_2.t} = k_1.n_{X_0}.e^{-k_1.t} \qquad (2'.4)$$

$$dU = k_1.n_{X_0}.e^{(k_2-k_1)t}.dt \qquad (2'.5)$$

L'équation différentielle (2'.5) peut être intégrée à une constante H près :

$$\int_0^U dU = k_1.n_{X_0}\int_0^t e^{(k_2-k_1)t}.dt \qquad (2'.6)$$

$$U + H = k_1.n_{X_0}[\frac{1}{k_2-k_1}e^{(k_2-k_1)t}]_0^t \qquad (2'.7)$$

$$U = \frac{k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1}e^{(k_2-k_1)t} + H \qquad (2'.8)$$

Nous pouvons maintenant remplacer la fonction U dans l'équation (2'.1) par son expression (2'.8) :

$$n_B = \frac{k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1}e^{(k_2-k_1)t}.e^{-k_2.t} + H.e^{-k_2.t} \qquad (2'.9)$$

Or, nous savons, par nos hypothèses qu'à $t = 0\ s$, $n_{B_0} = 0$, nous pouvons donc écrire grâce à l'équation (2'.9) :

$$H = \frac{-k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1} \qquad (2'')$$

Il nous suffit maintenant d'introduire l'expression de la constante H dans l'équation (2'.9) pour obtenir l'expression de n_B :

$$n_B = \frac{k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1}\ (e^{-k_1.t} - e^{-k_2.t}) \qquad (2.1)$$

1.1.4 Expression de n_C

Grâce à notre bilan de matière (4), nous pouvons exprimer la fonction n_C :

$$n_C = n_{X_0} - n_X - n_B \qquad (I.4.2)$$

1.1.5 Solution

$$\begin{cases} n_X = n_{X_0}.e^{-k_1.t} & (1.3) \\ n_B = \frac{k_1.n_{X_0}}{k_2-k_1}\ (e^{-k_1.t} - e^{-k_2.t}) & (2.1) \\ n_C = n_{X_0} - n_X - n_B & (4.1) \end{cases}$$

1.2 Modèle II

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -k_0.n_A - k_p.n_A & \text{(II.1)} \\ \frac{dn_P}{dt} = k_P.n_A & \text{(II.2)} \\ \frac{dn_X}{dt} = k_0.n_A - k_1.n_X & \text{(II.3)} \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_X - k_2.n_B & \text{(II.4)} \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_B & \text{(II.5)} \\ n_{A_0} = n_A + n_P + n_X + n_B + n_C & \text{(II.6)} \end{cases}$$

1.2.1 Expression de n_A

L'équation (II.1) peut s'intégrer directement :

$$\int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = (-k_0 - k_p) \int_0^t dt \qquad \text{(II.1.1)}$$

$$\ln(n_A) - \ln(n_{A_0}) = (-k_0 - k_p).t \qquad \text{(II.1.2)}$$

On obtient alors l'expression :

$$n_A = n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p).t} \qquad \text{(II.1.3)}$$

1.2.2 Expression de n_P

En remplaçant n_A par son expression (II.1.3) dans l'équation (II.2) nous obtenons :

$$dn_P = k_P.n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p).t}.dt \qquad \text{(II.2.1)}$$

Nous pouvons intégrer l'équation (II.2.1) à une constante près, notée U :

$$n_P = k_P.\frac{n_{A_0}}{-(k_0+k_P)} e^{-(k_0+k_P).t} + U \qquad \text{(II.2.2)}$$

Or, à $t = 0\ s$, $n_P = 0$, donc :

$$U = \frac{k_P.n_{A_0}}{k_0 + k_P}$$

On en déduit :

$$n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{k_0+k_P}(1 - e^{-(k_0+k_P).t}) \qquad \text{(II.2.3)}$$

1.2.3 Expression de n_X

Nous pouvons écrire l'équation (II.3) de cette façon :

$$\frac{dn_X}{dt} + k_1.n_X = k_0.n_A \qquad \text{(II.3.0)}$$

Nous ne pouvons pas résoudre directement cette équation différentielle, pour ce faire, nous allons effectuer l'approximation de Lagrange, il faut alors résoudre l'équation différentielle précédente, sans second membre, en l'intégrant à une fonction inconnue près, que nous noterons K:

$$\frac{dn_X}{dt} + k_1.n_X = 0 \qquad \text{(II.3')}$$

La résolution est similaire à celle de l'équation (II.1), on obtient après intégration :

$$n_X = K.e^{-k_1.t} \qquad \text{(II.3'.1)}$$

Nous allons ensuite dériver cette fonction, ce qui nous permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$\frac{dn_X}{dt} = \frac{dK}{dt}e^{-k_1.t} - k_1.K.e^{-k_1.t} \qquad \text{(II.3'.2)}$$

Il nous faut maintenant déterminer la fonction K. Nous allons introduire les expressions (II.3'.1) et (II.3'.2) et (II.1.3) dans l'équation (II.3.0), nous obtenons alors :

$$\frac{dK}{dt}e^{-k_1.t} - k_1.K.e^{-k_1.t} + k_1.K.e^{-k_1.t} = k_0.n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p)t} \qquad \text{(II.3'.3)}$$

$$\frac{dK}{dt}e^{-k_1.t} = k_0.n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p)t} \qquad \text{(II.3'.4)}$$

$$dK = k_0.n_{A_0}.e^{(k_1-k_0-k_P)t}.dt \qquad \text{(II.3'.5)}$$

L'équation différentielle (II.3'.5) peut être intégrée à une constante H près :

$$\int_0^K dK = k_0.n_{A_0}\int_0^t e^{(k_1-k_0-k_P)t}.dt \qquad \text{(II.3'.6)}$$

$$K + H = k_0.n_{A_0}[\frac{1}{(k_1-k_0-k_P)}e^{(k_1-k_0-k_P)t}]_0^t \qquad \text{(II.3'.7)}$$

$$K = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P}e^{(k_1-k_0-k_P)t} + H \qquad \text{(II.3'.8)}$$

Nous pouvons maintenant remplacer la fonction K dans l'équation (II.3'.1) par son expression (II.3'.8) :

$$n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P}e^{-(k_0+k_P)t} + H.e^{-k_1.t} \qquad \text{(II.3'.9)}$$

Or, nous savons, par nos hypothèses qu'à $t = 0\ s$, $n_{X_0} = 0$, nous pouvons donc écrire grâce à l'équation (II.3'.9) :

$$H = -\frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P} \qquad \text{(II.3'')}$$

Il nous suffit maintenant d'introduire l'expression de la constante H dans l'équation (II.3'.9) pour obtenir l'expression de n_X :

$$n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P}\,(e^{-(k_0+k_p)t} - e^{-k_1.t}) \qquad \text{(II.3.1)}$$

On notera :

$$\gamma = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1 - k_0 - k_P}$$

On obtient alors :

$$n_X = \gamma.(e^{-(k_0+k_p)t} - e^{-k_1.t}) \qquad \text{(II.3.1)}$$

1.2.4 Expression de n_B

Nous pouvons écrire l'équation (II.4) de cette façon :

$$\frac{dn_B}{dt} + k_2.n_B = k_1.n_X \qquad \text{(II.4.0)}$$

Nous ne pouvons pas résoudre directement cette équation différentielle, pour ce faire, nous allons effectuer l'approximation de Lagrange, il faut alors résoudre l'équation différentielle précédente, sans second membre, en l'intégrant à une fonction inconnue près, que nous noterons K:

$$\frac{dn_B}{dt} + k_2.n_B = 0 \qquad \text{(II.4')}$$

La résolution est similaire à celle de l'équation (II.3'), on obtient après intégration :

$$n_B = K.e^{-k_2.t} \qquad \text{(II.4'.1)}$$

Après dérivation nous obtenons :

$$dK = k_1.\left(e^{(k_2-k_0-k_P)t} - e^{(k_2-k_1)t}\right).dt \qquad \text{(II.4'.2)}$$

Nous pouvons intégrer l'équation (II.4'.2) à une constante H près, on obtient alors :

$$K = \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_0-k_P}e^{(k_2-k_0-k_P)t} - \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_1}e^{(k_2-k_1)t} + H \qquad \text{(II.4'.3)}$$

Nous pouvons maintenant remplacer la fonction K dans l'équation (II.4'.1) par son expression (II.4'.3) :

$$n_B = \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_0-k_P}e^{-(k_0+k_P)t} - \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_1}e^{-k_1.t} + H.e^{-k_2.t} \qquad \text{(II.4'.4)}$$

Or, nous savons, par nos hypothèses qu'à $t = 0\ s$, $n_{B_0} = 0$, nous pouvons donc écrire grâce à l'équation (II.4'.4) :

$$H = \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_0-k_P} - \frac{k_1.\gamma}{k_2-k_1} \qquad \text{(II.4'')}$$

Soit :

$$H = k_1.\gamma.\rho \qquad \text{(II.4".1)}$$

où :

$$\rho = \frac{1}{k_2 - k_1} - \frac{1}{k_2 - k_0 - k_P}$$

Finalement nous obtenons :

$$n_B = k_1.\gamma.(\frac{1}{k_2-k_0-k_P} e^{-(k_0+k_P)t} - \frac{1}{k_2-k_1} e^{-k_1.t} + \rho.e^{-k_2.t}) \qquad \text{(II.4.1)}$$

1.2.5 Expression de n_C

Grâce à notre bilan de matière (II.6), nous pouvons exprimer la fonction n_C :

$$n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B \qquad \text{(II.6.1)}$$

1.2.6 Solution

$$\begin{cases} n_A = n_{A_0}.e^{-(k_0+k_p).t} & \text{(II.1.3)} \\ n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{k_0+k_P}(1 - e^{-(k_0+k_P).t}) & \text{(II.2.3)} \\ n_X = \gamma.(e^{-(k_0+k_p)t} - e^{-k_1.t}) & \text{(II.3.1)} \\ n_B = k_1.\gamma.(\frac{1}{k_2-k_0-k_P} e^{-(k_0+k_P)t} - \frac{1}{k_2-k_1} e^{-k_1.t} + \rho.e^{-k_2.t}) & \text{(II.4.1)} \\ n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B & \text{(II.6.1)} \\ \text{où : } \gamma = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_1-k_0-k_P} \text{ et } \rho = \frac{1}{k_2-k_1} - \frac{1}{k_2-k_0-k_P} & \end{cases}$$

1.3 Modèle III

$$\begin{cases} \frac{dn_A}{dt} = -k_0.n_A - k_p.n_A - k_1.n_A & \text{(III.1)} \\ \frac{dn_P}{dt} = k_P.n_A & \text{(III.2)} \\ \frac{dn_X}{dt} = k_0.n_A - k_2.n_X & \text{(III.3)} \\ \frac{dn_B}{dt} = k_1.n_A - k_3.n_B & \text{(III.4)} \\ \frac{dn_C}{dt} = k_2.n_X + k_3.n_B & \text{(III.5)} \\ n_{A_0} = n_A + n_P + n_X + n_B + n_C & \text{(III.6)} \end{cases}$$

1.3.1 Expression de n_A

L'équation (III.1) peut s'intégrer directement :

$$\int_{n_{A_0}}^{n_A} \frac{dn_A}{n_A} = (-k_0 - k_p - k_1) \int_0^t dt \qquad \text{(III.1.1)}$$

$$\ln(n_A) - \ln(n_{A_0}) = (-k_0 - k_p - k_1).t \qquad \text{(III.1.2)}$$

On obtient alors l'expression :

$$n_A = n_{A_0}.e^{-\alpha.t} \qquad \text{(III.1.3)}$$

Où : $\alpha = k_P + k_0 + k_1$

1.3.2 Expression de n_P

En remplaçant n_A par son expression (III.1.3) dans l'équation (III.2) nous obtenons :

$$dn_P = k_P.n_{A_0}.e^{-\alpha.t}.dt \qquad \text{(III.2.1)}$$

Nous pouvons intégrer l'équation (III.2.1) à une constante près, notée U :

$$n_P = -\frac{k_P.n_{A_0}}{\alpha} e^{-\alpha.t} + U \qquad \text{(III.2.2)}$$

Or, à $t = 0\,s$, $n_P = 0$, donc :

$$U = \frac{k_P.n_{A_0}}{\alpha}$$

On en déduit :

$$n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{\alpha}(1 - e^{-\alpha.t}) \qquad \text{(III.2.3)}$$

1.3.3 Expression de n_X

Nous pouvons écrire l'équation (III.3) de cette façon :

$$\frac{dn_X}{dt} + k_2.n_X = k_0.n_A \qquad \text{(III.3.0)}$$

Nous ne pouvons pas résoudre directement cette équation différentielle, pour ce faire, nous allons effectuer l'approximation de Lagrange, il faut alors résoudre l'équation différentielle précédente, sans second membre, en l'intégrant à une fonction inconnue près, que nous noterons K:

$$\frac{dn_X}{dt} + k_2.n_X = 0 \qquad \text{(III.3')}$$

La résolution est similaire à celle de l'équation (III.1), on obtient après intégration :

$$n_X = K.e^{-k_2.t} \qquad \text{(III.3'.1)}$$

Nous allons ensuite dériver cette fonction, ce qui nous permet d'obtenir l'égalité suivante :

$$\frac{dn_X}{dt} = \frac{dK}{dt}e^{-k_2.t} - k_2.K.e^{-k_2.t} \qquad \text{(III.3'.2)}$$

Il nous faut maintenant déterminer la fonction K. Nous allons introduire les expressions (III.3'.1) et (III.3'.2) et (III.1.3) dans l'équation (III.3.0), nous obtenons alors :

$$\frac{dK}{dt}e^{-k_2.t} - k_2.K.e^{-k_2.t} + k_2.K.e^{-k_2.t} = k_0.n_{A_0}.e^{-\alpha.t} \qquad \text{(III.3'.3)}$$

$$\frac{dK}{dt}e^{-k_2.t} = k_0.n_{A_0}.e^{-\alpha.t} \qquad \text{(III.3'.4)}$$

$$dK = k_0.n_{A_0}.e^{(k_2-\alpha)t}.dt \qquad \text{(III.3'.5)}$$

L'équation différentielle (III.3'.5) peut être intégrée à une constante H près :

$$\int_0^K dK = k_0.n_{A_0}\int_0^t e^{(k_2-\alpha)t}.dt \qquad \text{(III.3'.6)}$$

$$K + H = k_0.n_{A_0}[\frac{1}{(k_2-\alpha)}e^{(k_2-\alpha)t}]_0^t \qquad \text{(III.3'.7)}$$

$$K = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha}e^{(k_2-\alpha)t} + H \qquad \text{(III.3'.8)}$$

Nous pouvons maintenant remplacer la fonction K dans l'équation (III.3'.1) par son expression (III.3'.8) :

$$n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha}e^{-\alpha.t} + H.e^{-k_2.t} \qquad \text{(III.3'.9)}$$

Or, nous savons, par nos hypothèses qu'à $t = 0\ s$, $n_{X_0} = 0$, nous pouvons donc écrire grâce à l'équation (III.3'.9) :

$$H = -\frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha} \qquad \text{(III.3'')}$$

Il nous suffit maintenant d'introduire l'expression de la constante H dans l'équation (III.3'.9) pour obtenir l'expression de n_X :

$$n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_2.t}) \qquad \text{(III.3.1)}$$

1.3.4 Expression de n_B

La résolution de l'équation (III.4) est similaire à celle de l'équation (III.3).

Les correspondances sont les suivantes :

Équation III.3	**Équation III.4**
X	B
k_0	k_1
k_2	k_3

Nous obtenons donc l'expression de n_B suivante :

$$n_B = \frac{k_1.n_{A_0}}{k_3-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_3.t}) \qquad \text{(III.4.1)}$$

1.3.5 Expression de n_C

Grâce à notre bilan de matière (III.6), nous pouvons exprimer la fonction n_C :

$$n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B \qquad \text{(III.6.1)}$$

1.3.6 Solution

$$\begin{cases} n_A = n_{A_0}.e^{-\alpha.t} & \text{(III.1.3)} \\ n_P = \frac{k_P.n_{A_0}}{\alpha}(1 - e^{-\alpha.t}) & \text{(III.2.3)} \\ n_X = \frac{k_0.n_{A_0}}{k_2-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_2.t}) & \text{(III.3.1)} \\ n_B = \frac{k_1.n_{A_0}}{k_3-\alpha}\,(e^{-\alpha.t} - e^{-k_3.t}) & \text{(III.4.1)} \\ n_C = n_{A_0} - n_A - n_P - n_X - n_B & \text{(III.6.1)} \\ \text{Où : } \alpha = k_P + k_0 + k_1 & \end{cases}$$

2 Spectre RMN

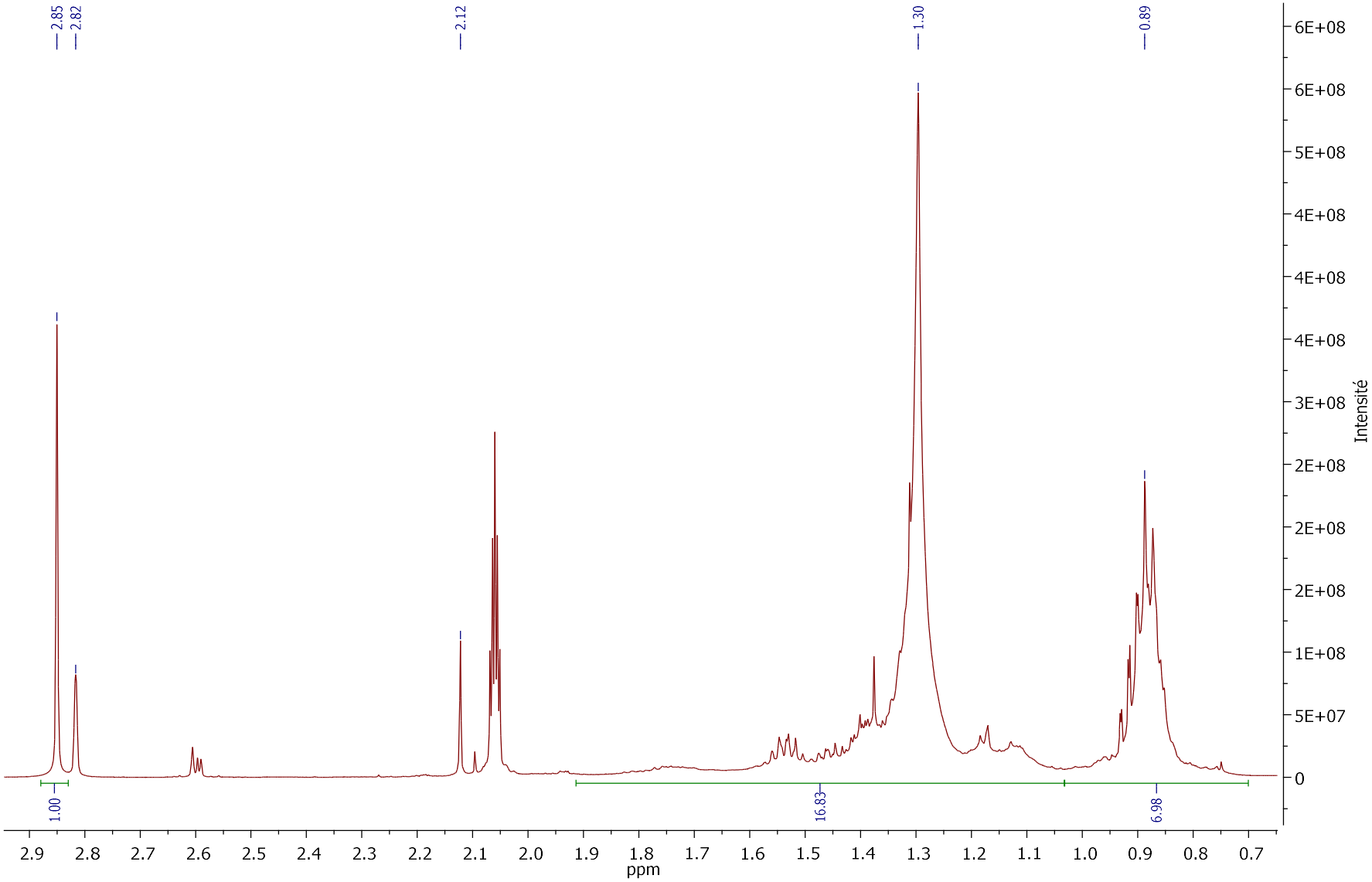


Figure 67 : Spectre RMN du proton de l'intermédiaire inconnu X. Solvant : Acétone-d6 (2,06 ppm).

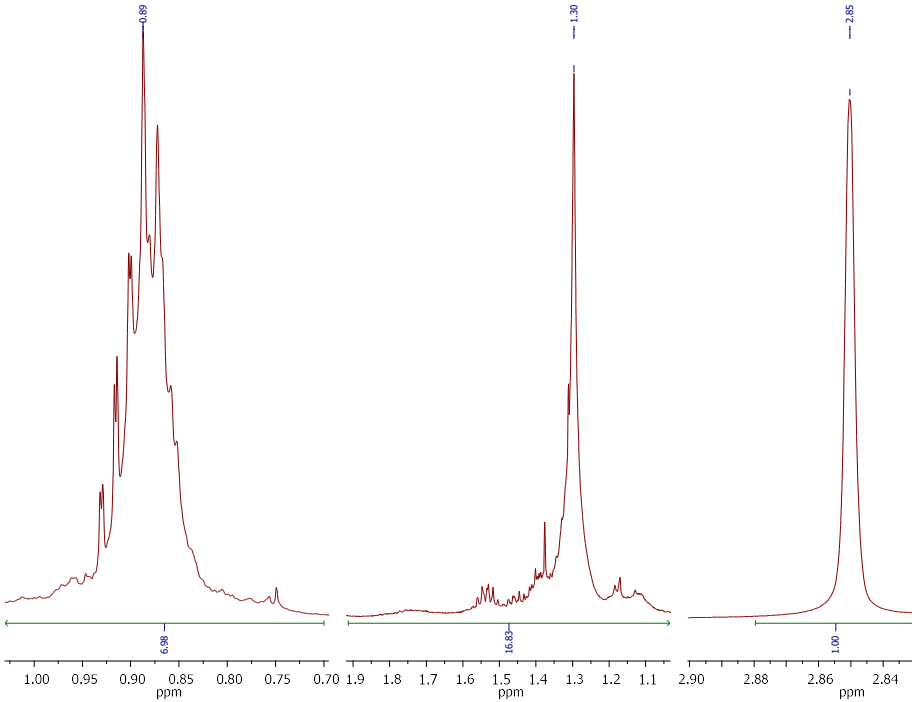


Figure 68 : Pics caractéristiques du spectre RMN du proton de l'intermédiaire inconnu X. Solvant : Acétone-d6 (référence :2,06 ppm).

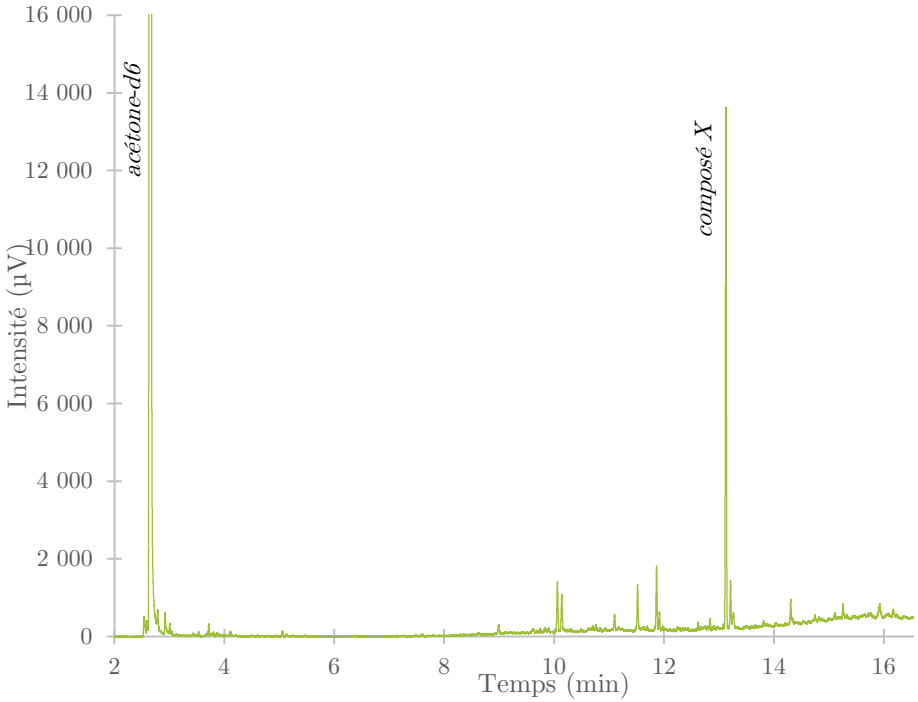


Figure 69 : Chromatogramme de l'échantillon de composé X utilisé pour l'analyse RMN.

3 Spectre de masse

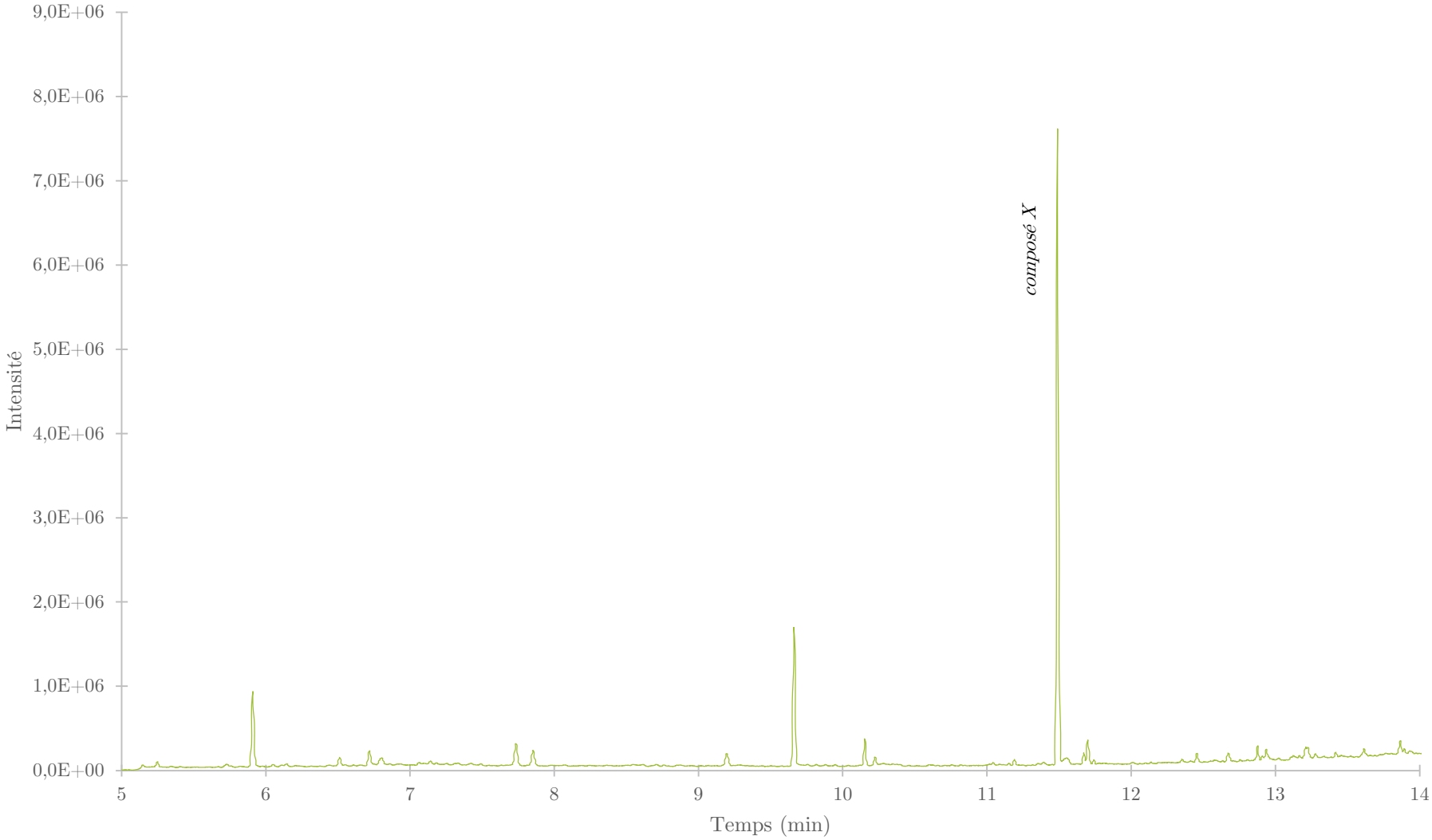


Figure 70 : Chromatogramme issu de l'analyse GC-MS du composé X.

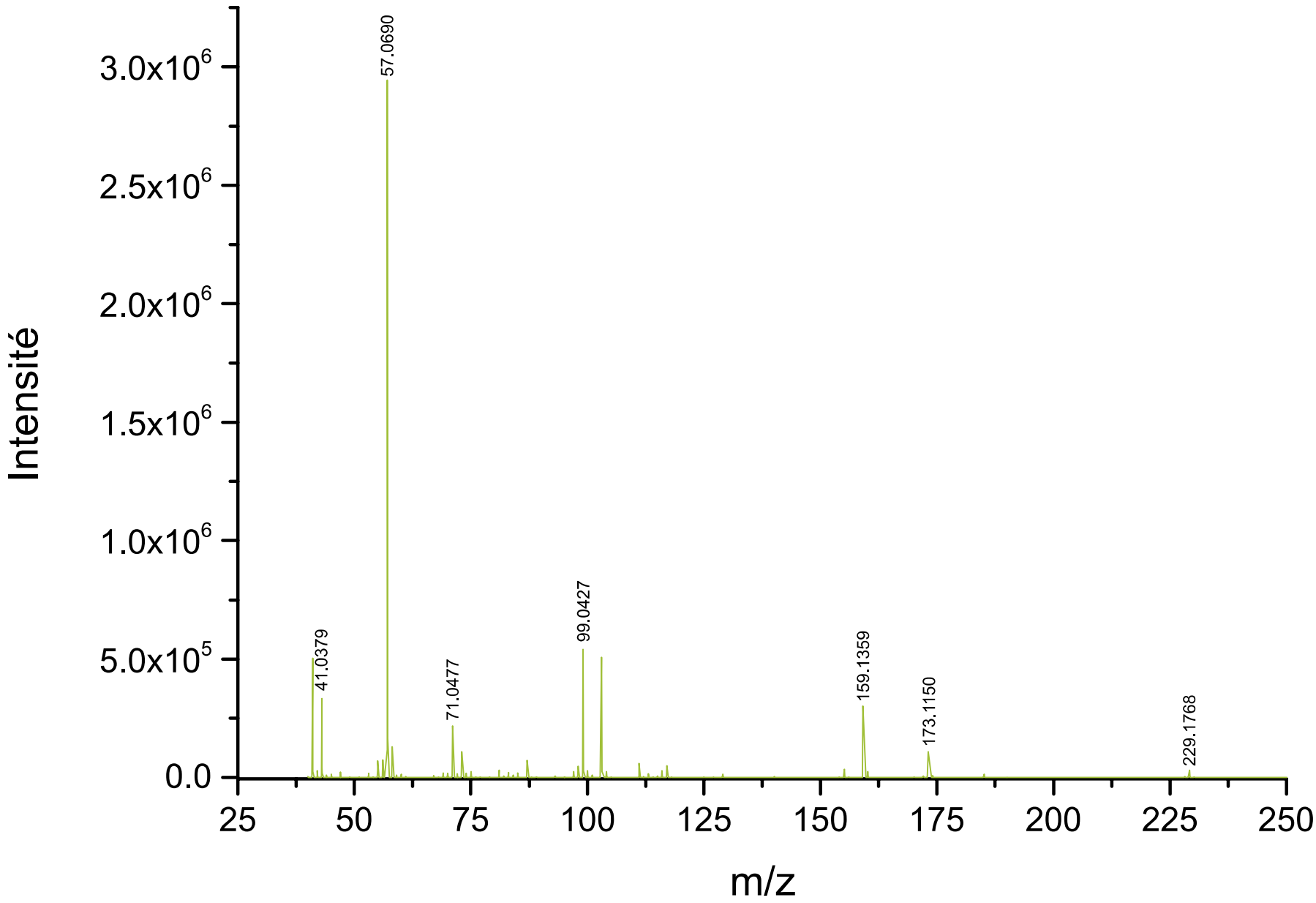


Figure 71 : Spectromètre de masse issu de l'analyse GC-MS du composé X (temps de rétention : 11,55 min).

Les utilisations des ressources fossiles sont nombreuses. Nous les utilisons principalement dans les secteurs des transports, de l'industrie, pour le chauffage ou pour la chimie. Malheureusement les réserves en sont limitées et leur exploitation émet des gaz à effet de serre, responsables du réchauffement climatique.

Pour contrer cela, nous devons rapidement trouver une alternative moins polluante. La biomasse peut être une solution, c'est une ressource renouvelable composée de matériaux lignocellulosiques, possédant de nombreuses applications utiles dans la vie courante. La biomasse peut être utilisée comme source d'énergie ou comme matière première pour la synthèse de produits chimiques. Les produits chimiques biosourcés peuvent être utilisés en tant qu'additifs pour carburant, substituts de solvants, ou plus généralement de produits issus de la pétrochimie. Dans cette thèse, nous avons formé des alkyl lévulinates à partir du furfural.

Le furfural est un produit chimique issu des pentoses, un type de sucre. Ces pentoses sont contenus dans l'hémicellulose, un polysaccharide essentiel à la structure des plantes. Certaines parties des plantes contiennent de fortes teneurs en hémicellulose, comme la rafle de maïs ou la bagasse, matières premières principales pour la production de furfural. L'utilisation majoritaire du furfural est son hydrogénation en alcool furfurylique. Ce composé réagit avec des alcools aliphatiques, en présence d'un catalyseur acide, pour donner des alkyl lévulinates : cette réaction est appelée alcoolyse.

Le but de nos travaux est de convertir le furfural par procédé one-pot, directement en alkyl lévulinate, avec le plus haut rendement, sans passer par la purification intermédiaire de l'alcool furfurylique et en utilisant une forte concentration de furfural. Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié l'hydrogénation du furfural en présence de Ru/C ou de Ru/Al_2O_3 avec du dihydrogène et dans un alcool. De ce fait, nous avons formé de l'alcool furfurylique et compris l'influence des paramètres réactionnels et les interactions entre les catalyseurs et le milieu réactionnel.

Nous avons ensuite étudié et créé un modèle pour la réaction d'alcoolyse de l'alcool furfurylique, donnant l'alkyl lévulinate. Nous avons utilisé différents catalyseurs, comme le triflate de bismuth, $AlCl_3$, HCl ou l'hydrochlorure de bétaïne. Nous avons examiné la qualité de notre modèle et nous avons recherché le meilleur moyen de convertir l'alcool furfurylique afin d'augmenter la sélectivité et le rendement en alkyl lévulinates. Notre modèle et nos expériences nous ont permis de détecter un intermédiaire réactionnel que nous n'avons pas clairement identifié.

Finalement, nous avons combiné les deux réactions précédentes en one-pot. Avec cette méthode, notre but est de convertir l'alcool furfurylique, produit du furfural, directement en alkyl lévulinate, empêchant ainsi l'augmentation de sa concentration au point où des humines sont formées. Nous avons étudié les interactions entre catalyseurs, solvants et réactifs et analysé les produits pouvant être formé à partir de cette méthode afin d'augmenter le rendement en alkyl lévulinate. Nous avons alors utilisé différentes combinaisons de catalyseurs, alcools et paramètres réactionnels.

Mots-clefs : Furfural, alkyl lévulinate, catalyse, biomasse, hydrogénation, alcoolyse, one-pot.

The extent of fossil resources uses is wide. We use it mainly in transport, industry, residential, or chemicals sectors. Unfortunately, their reserves are limited and their exploitation emits greenhouse gases, responsible for global warming.

To address this, we need to quickly find a substitute without these issues. Biomass could be the solution, it is a renewable resource composed of lignocellulose material, providing a lot of possible applications in our daily life. It can be used as a source of energy or as a raw material for the manufacture of chemicals. Biosourced chemicals can be used as fuel additives, can substitute solvents, or more generally chemicals produced from petrochemistry. In this thesis work, we managed to form alkyl levulinates from furfural.

Furfural is a chemical product of pentosane, a type of sugar. Pentosanes are contained in hemicellulose, a crucial polysaccharide for the structure of plants. Some parts of the plants contain a high concentration of hemicellulose, like corn cob or bagasse, the main compounds to produce furfural. The major use of furfural is his hydrogenation into furfuryl alcohol. This compound reacts with an aliphatic alcohol, in the presence of an acid catalyst, to give alkyl levulinates: this reaction is called alcoholysis.

The goal was to convert the furfural in a one-pot fashion, directly into alkyl levulinates with the highest yield, without intermediate purification of furfuryl alcohol and the uppermost concentration of furfural. To achieve this, first, we explored the hydrogenation of furfural in the presence of Ru/C or Ru/Al_2O_3 with dihydrogen in alcohol. To form furfuryl alcohol and to understand the influence of reaction parameters and the interaction between catalyst and reaction media.

Then, we studied and designed a model for the alcoholysis reaction of furfuryl alcohol, leading to alkyl levulinate. For this, we used different catalysts like bismuth triflate, $AlCl_3$, HCl, and betaine hydrochloride. We investigated the quality of our model and we tried to find the best way to convert furfuryl alcohol to increase the selectivity and the yield toward alkyl levulinates. Our model and experiments allowed us to detect an intermediate compound for this reaction, that we could not clearly identify.

Finally, we combined the two previous steps in one-pot. In this process, we wanted to convert the furfuryl alcohol produced from furfural directly into alkyl levulinate, without increasing his concentration to the point where it could lead to humins. We studied the interactions between the catalysts, the solvent, and the reactants. We searched all the products that can be formed in this reaction to increase our yield in alkyl levulinate, using different combinations of catalysts, alcohols, and reaction parameters.

Keywords: Furfural, alkyl levulinate, catalysis, biomass, hydrogenation, alcoholysis, one-pot.