



HAL
open science

Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés

Firat Goc

► **To cite this version:**

Firat Goc. Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2022. Français. NNT : 2022LYO10120 . tel-04468459

HAL Id: tel-04468459

<https://theses.hal.science/tel-04468459>

Submitted on 20 Feb 2024

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

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



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 206
Chimie Lyon

Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 23/11/2022, par :
Firat Goc

Transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés

Devant le jury composé de :

Especel, Catherine	Professeure des Universités	Université de Poitiers	Rapporteuse
Louis, Benoît	Directeur de Recherche	Université de Strasbourg	Rapporteur
Amgoune, Abderrahmane	Professeur des Universités	Université Lyon 1	Président du jury
Delannoy, Laurent	Maître de Conférences	Sorbonne Université	Examineur
Nikitine, Clémence	Maître de Conférences	CPE Lyon	Membre invitée
Royer, Sébastien	Professeur des Universités	Université de Lille	Membre invité
Rataboul, Franck	Chargé de Recherche	Université Lyon 1	Directeur de thèse
Perret, Noémie	Chargée de Recherche	Université Lyon 1	Co-directrice de thèse

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'administration	M. Didier REVEL
Vice-Présidente de la Commission de la formation et de la vie universitaire	Mme Céline BROCHIER
Vice-Président de la Commission de recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur général des services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est	Doyen : Gilles RODE
Comité de Coordination des Études Médicales	Président : Carole BURILLON
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyen : Philippe PAPAREL
Faculté d'Odontologie	Doyen : Jean-Christophe MAURIN
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : Jacques LUAUTE
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directeur : Claude DUSSART

COMPOSANTES SECTEUR SCIENCES & TECHNOLOGIE

UFR Biosciences	Directrice : Kathrin GIESELER
UFR Faculté des Sciences	Directeur : Bruno ANDRIOLETTI
Département Génie Électrique et des procédés (GEP)	Directrice : Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directrice : Saida BOUAKAZ BRONDEL
Département Mécanique	Directeur : Marc BUFFAT
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : Guillaume BODET
Institut Universitaire de Technologie Lyon 1 (IUT)	Directeur : Michel MASSENZIO
Polytech Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
Observatoire de Lyon	Directeur : Bruno GUIDERDONI
Institut de Science Financière et Assurances (ISFA)	Directeur : Nicolas LEBOISNE
Institut National Supérieure du Professorat et de l'Éducation (INSPé)	Directeur : Pierre CHAREYRON

Remerciements

Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été financés par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) à travers le projet CatReMo. Ils ont été réalisés à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), unité mixte de recherche (UMR) 5256 Université Claude Bernard Lyon 1 et CNRS, au sein de l'équipe de recherche C'Durable. Le projet ANR est réalisé en partenariat avec l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) et le laboratoire de recherche CP2M (Catalyse, polymérisation, procédés et matériaux).

Je remercie Catherine Pinel, directrice de l'IRCELYON ainsi que l'ensemble du personnel de l'institut pour leur accueil et d'avoir veillé au bon déroulement de cette thèse.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Franck Rataboul et ma co-directrice de thèse Noémie Perret pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Je vous serai éternellement reconnaissant pour votre soutien, les conseils et aides apportés afin que je puisse mener à bien ce projet dans les meilleures conditions.

J'adresse mes plus respectueux remerciements à Mme Catherine Especel et à M. Benoît Louis pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie aussi M. Abderrahmane Amgoune et M. Laurent Delannoy de leur présence dans le jury.

Je voudrais ensuite remercier mes collaborateurs de projet, Sébastien Royer, Jérémy Dhainaut et Joseph Boulos de l'UCCS et Clémence Nikitine, Léa Vilcoq et Pascal Fongarland de CP2M pour les discussions lors des réunions d'avancement, des moments très constructifs et conviviaux.

Je souhaite remercier Célian Heckel pour son aide apportée au cours de son stage de fin d'année à l'IUT. Je tiens aussi à remercier Tom Vandebrouck pour les 6 mois de stage passés à mes côtés durant son année de césure d'école, qui m'a beaucoup aidé sur les réactions d'amination.

Je tenais aussi à remercier les différents membres de la plateforme de caractérisation Ircatech et de la cellule microscopie ; Pascale Mascunan, Nicolas Bonnet, Thibaut Cornier, Françoise Bosselet, Yoann Aizac, Pascal Bargiela, Mimoun Aouine, Thierry Epicier et Chantal Lorentz pour les différentes analyses et discussions. Merci aux personnels techniques et administratifs, notamment Stéphane Mangematin et Marion Eternot pour leurs aides très précieuses.

Une pensée plus particulière aux personnels de mon équipe C'Durable, où l'aventure avait très bien démarré dès mon stage de master aux côtés de Dolorès et Laurent. Un grand merci aux formidables personnes que j'ai eu la chance de rencontrer. C'était un plaisir de vous côtoyer au quotidien, des merveilleux moments professionnels et amicaux.

Un grand merci à mes amis pour leur présence et leur soutien. Enfin, mes dernières pensées vont vers ma famille à qui j'adresse ma plus profonde gratitude et particulièrement à ma maman à qui je dédie cette thèse.

Liste des abréviations

5-HMF : 5-hydroxyméthylfurfural

AC : charbon actif

BG : 1,2-butanediol

BTX : benzènes toluènes xylènes

CNTP : conditions normales de température et de pression

cfc (fcc en anglais) : cubique à face centrée

DMSO : diméthylsulfoxyde

DRX : diffraction de rayons X

EDX : spectroscopie X à dispersion d'énergie

EELS : spectroscopie X à perte d'énergie

EG : éthylène glycol

ERY : érythritol

EtOH : éthanol

GA : glycolaldéhyde

GC-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

GLY : glycérol

HA : hydroxyacétone

hc (hcp en anglais) : hexagonal compact

hex : hexagonal

HPLC : chromatographie en phase liquide à haute performance

ICP-OES : spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif

LBE : transformations de Lobry de Bruin-Alberda van Ekenstein

m : masse

MeOH : méthanol

MET : microscopie électronique en transmission

NH₃-TPD : désorption thermoprogrammée d'ammoniac

PG : 1,2-propylène glycol

Réf : référence

RMN : résonance magnétique nucléaire en phase liquide

RMN-MAS : spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'état solide

S_{BET} : surface spécifique par la théorie Brunauer, Emmett et Teller

SOR : sorbitol

STEM : microscope électronique en transmission à balayage

T : température

t : temps

THF : tétrahydrofurane

TOC : carbone organique total

TPC : carburation à température programmée

tpm : tours par minute

TPR : réduction à température programmée

u.a. : unité arbitraire

XPS : spectrométrie photoélectronique des rayons X

Table des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE 1 : Étude bibliographique.....	3
1.1. Introduction.....	3
1.2. Biomasse lignocellulosique.....	3
1.2.1. Généralités	3
1.2.2. Composition.....	4
1.2.3. Valorisation.....	7
1.3. Glycols	10
1.3.1. Généralités et synthèse traditionnelle	10
1.3.2. Mécanisme d'obtention à partir de biomasse lignocellulosique	12
1.3.3. Obtention de glycols par hydrogénolyse de biomasse.....	13
1.3.3.1. À partir de polyols	13
1.3.3.2. À partir de sucres	15
1.3.3.3. À partir de cellulose.....	17
1.3.3.4. À partir de lignocellulose.....	18
1.4. Carbures métalliques.....	20
1.4.1. Structures et propriétés	20
1.4.2. Synthèses et applications catalytiques	22
1.4.3. Carbure de tungstène	24
1.5. Bilan de l'état de l'art et positionnement du sujet	30
1.6. Références bibliographiques	31
CHAPITRE 2 : Description des protocoles expérimentaux.....	39
2.1. Produits chimiques utilisés.....	39
2.2. La préparation des catalyseurs	41
2.2.1. Méthode de préparation par co-imprégnation.....	41
2.2.2. Préparation de W_xC/AC	43

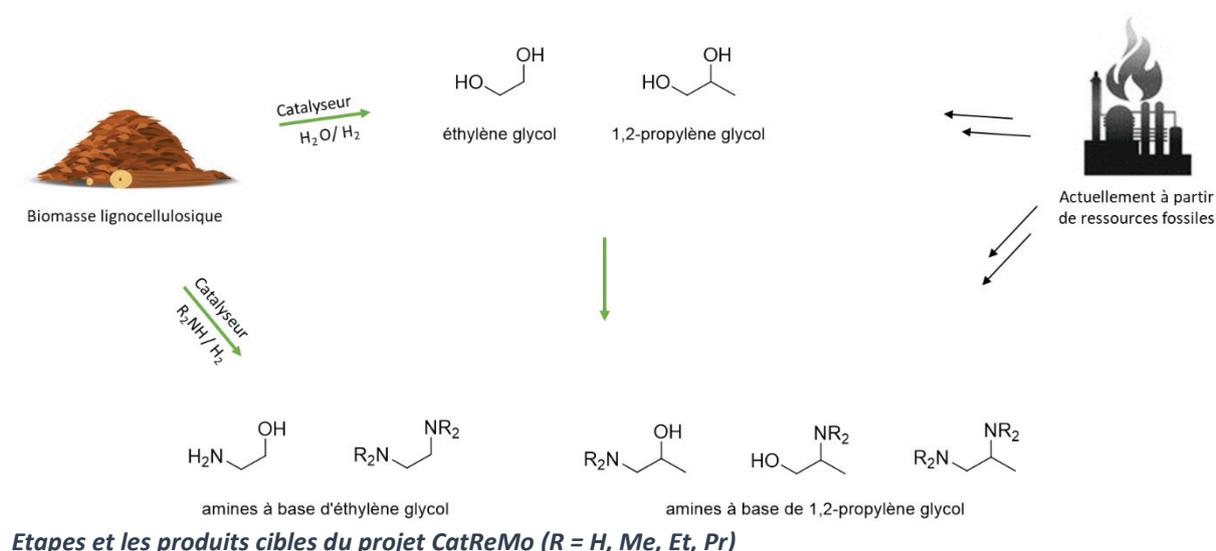
2.2.3. Préparation de 5%Ni/AC	44
2.2.4. Préparation par imprégnations successive	44
2.2.5. Méthode de préparation de WC massique et 15% Ni/WC	45
2.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs.....	45
2.3.1. Diffraction des rayons X.....	46
2.3.2. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif	48
2.3.3. Analyse élémentaire.....	48
2.3.4. Isotherme de physisorption d'azote	48
2.3.5. Spectrométrie photoélectronique X	49
2.3.6. Microscopie électronique en transmission.....	50
2.4. Caractérisation des propriétés acides des catalyseurs	50
2.4.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide	50
2.4.2. La désorption thermoprogrammée d'ammoniac	51
2.5. Transformation de lignocellulose.....	52
2.5.1. Protocole expérimental	52
2.5.1.1. Hydrogénolyse.....	52
2.5.1.2. Amination	53
2.5.2. Analyse des produits.....	53
2.5.2.1. Carbone organique total.....	53
2.5.2.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance..	54
2.5.2.3. Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de	
masse.....	56
2.5.2.4. Résonance magnétique nucléaire en phase liquide.....	56
2.5.3. Expression des résultats	57
2.6. Références bibliographiques	58
CHAPITRE 3 : Préparation et caractérisation des catalyseurs.....	59
3.1. Introduction.....	59
3.2. Présentation du support, le charbon actif.....	59
3.3. Synthèse des catalyseurs par la méthode de co-imprégnation	62
3.3.1. Influence des charges en métaux, avec analyses élémentaire, texturale	
et structurale	63
3.3.1.1. Charge en Ni.....	63
3.3.1.2. Charge en tungstène.....	69

3.3.2. Analyses par spectroscopie des photoélectrons et microscopie électronique	74
3.3.3. Quelques problèmes rencontrés lors de la méthode de synthèse par co-imprégnation	84
3.4. Synthèse de catalyseurs par la méthode d'imprégnations successives	87
3.4.1. Formation du carbure de tungstène et analyse structurale	89
3.4.2. Dépôt de Ni et analyses élémentaires, texturales, structurales et de surface	89
3.5. Caractérisation des propriétés acides	92
3.6. Influence du support	95
3.7. Conclusion	97
3.8. Références bibliographiques	98
CHAPITRE 4 : Hydrogénolyse de lignocellulose	101
4.1. Introduction	101
4.2. Hydrogénolyse de cellulose	101
4.2.1. Conditions opératoires et expression des résultats	102
4.2.2. Études initiales	104
4.2.2.1. Réactivité sans catalyseur	105
4.2.2.2. Réactivité avec catalyseur : influence du temps de réaction	105
4.2.2.3. Influence de la quantité de catalyseur	108
4.2.3. Étude approfondie de la réactivité des catalyseurs synthétisés par co-imprégnation	110
4.2.4. Étude des catalyseurs synthétisés par imprégnations successives ...	112
4.2.5. Discussion	115
4.2.6. Étude avec d'autres métaux et supports	116
4.2.7. Stabilité des catalyseurs et recyclage	118
4.3. Étude sur d'autres ressources	122
4.4. Conclusion	126
4.5. Références bibliographiques	127
CHAPITRE 5 : Amination des glycols	129
5.1. Introduction	129
5.2. État-de-l'art	129

5.2.1. Généralités et synthèse traditionnelle	129
5.2.2. Amination de molécules simples	131
5.2.3. Amination à partir de molécules de biomasse	132
5.3. Choix des catalyseurs et des conditions opératoires	133
5.4. Amination directe des glycols	135
5.5. Amination réductrice d'un intermédiaire réactionnel : l'hydroxyacétone	137
5.6. Amination de la biomasse lignocellulosique	140
5.6.1. Synthèse des intermédiaires	140
5.6.2. Production de dérivés aminés en 2 étapes	142
5.6.3. Amination de sucres	144
5.7. Conclusion	145
5.8. Références bibliographiques	146
Conclusion générale et Perspectives	149

Introduction générale

Les travaux effectués lors de cette thèse s'incluent dans un projet général, CatReMo, financé par l'ANR, et réalisé en partenariat avec l'UCCS et le laboratoire CP2M. Ils ont trait à la conversion de lignocellulose brute en présence de catalyseurs hétérogènes. Les molécules ciblées sont des amines dérivées de glycols. L'objectif est d'étudier leur synthèse directement à partir de lignocellulose ou *via* une étape intermédiaire de formation de glycols.



Les glycols et les amines sont produits à (très) grande échelle par pétrochimie. Les procédés de production impliquent de nombreuses étapes et l'utilisation de produits toxiques générant une grande quantité de déchets.

La biomasse lignocellulosique, robuste, est composée de trois biopolymères hautement fonctionnalisés. Les sucres libérés par l'hydrolyse de ces derniers peuvent être sélectivement transformés en glycols par des réactions d'hydrogénolyse. La littérature indique que des catalyseurs bifonctionnels à base de carbures métalliques Ni-W_xC/AC sont efficaces dans des conditions hydrothermales et sous atmosphère réductrice adéquate. En revanche l'amination directe de biomasse par des réactions d'aminolyses réductrices reste pour l'instant un défi.

L'équipe C'DURABLE à IRCELYON mène depuis de nombreuses années des recherches sur la valorisation de la lignocellulose et de produits biosourcés par catalyse hétérogène incluant l'utilisation de carbure métalliques, pour la transformation des molécules issues de biomasses. Dans ce contexte, nous rapportons ici notre contribution à la transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés par des catalyseurs à base de carbures de tungstène supportés.

Ces travaux ont été l'occasion d'approfondir les connaissances sur la préparation, la caractérisation et la réactivité de ce type de matériaux. Ceci a été réalisé par l'étude de l'effet du mode de préparation sur la composition et les caractéristiques du catalyseur puis par corrélant ces données à la transformation de la cellulose.

La présentation des résultats obtenus lors de cette thèse est divisée en 5 Chapitres.

Le Chapitre 1 présente la biomasse lignocellulosique et l'état de l'art sur sa valorisation en glycols. Il s'ensuit une description générale des carbures métalliques puis une étude plus approfondie sur les carbures de tungstène.

Le Chapitre 2 expose les produits, les protocoles opératoires, les matériels et les méthodes utilisés pour la synthèse et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que pour la réalisation des essais catalytiques et des analyses réactionnelles.

Le Chapitre 3 se concentre sur les préparations et les caractérisations des catalyseurs utilisés, principalement ceux à base de nickel et de carbure de tungstène déposés sur du charbon actif. Les méthodes de synthèses et l'influence des charges métalliques y sont étudiées.

Le Chapitre 4 décrit l'utilisation de ces catalyseurs pour la réactivité de la biomasse lignocellulosique brute en glycols, avec en particulier une étude étendue à partir de cellulose.

Le Chapitre 5 présente une étude plus exploratoire sur la formation des dérivés aminés des glycols.

CHAPITRE 1 :

Étude bibliographique

1.1. Introduction

Le sujet de thèse traite de la transformation de biomasse lignocellulosique en glycols et dérivés aminés. Dans un premier temps, mon travail s'est longuement tourné sur l'étude de carbures supportés pour l'hydrogénolyse de bois en glycols. Ainsi ce premier chapitre présente une synthèse de la recherche bibliographique effectuée sur le sujet. Celle-ci démarre avec la présentation de la biomasse lignocellulosique, suivie de sa valorisation en glycols. Ensuite elle s'intéresse aux carbures métalliques et plus précisément aux carbures de tungstène, qui sont les catalyseurs qui ont majoritairement été utilisés dans ce travail. L'étude sur l'amination est plus exploratoire, par conséquent la littérature correspondante a été placée dans le Chapitre 5 qui lui est consacrée.

1.2. Biomasse lignocellulosique

1.2.1. Généralités

L'essentiel de nos besoins énergétiques et de la production industrielle chimique est assuré par les ressources fossiles^[1,2]. Cette dépendance soulève quelques inquiétudes dues d'une part à la diminution des réserves et d'autre part à l'impact négatif sur l'environnement^[3,4]. Dans le but de diminuer son utilisation, diverses possibilités de productions d'énergies sont connues et la valorisation de ressources carbonées renouvelables est un sujet de recherches très important depuis ces 20 dernières années^[5,6]. Par exemple des biocarburants comme le biodiesel et le bioéthanol sont produits respectivement à partir d'huiles végétales et de sucres. Pour cela, le concept de bioraffinerie a été créé afin d'utiliser la biomasse pour produire de l'énergie. Mais ce concept ne pourra être efficace que s'il permet aussi de la transformer en produits d'intérêts pour la chimie par une valorisation la plus complète possible^[7]. Le principe serait de valoriser les molécules organiques contenues dans ces végétaux et ainsi favoriser une production

circulaire plus durable. Suivant la source et le procédé d'extraction de la biomasse il est possible d'y extraire des dérivés d'huiles, de sucres ou de lignines. Ces derniers peuvent par la suite être transformés en une variété de produits chimiques. Par exemple la pyrolyse rapide de biomasse permet d'obtenir des huiles, permettant d'obtenir des oléfines ou des aromatiques BTX^[8]. À partir de sucres il est possible de produire toute une gamme de molécules organiques oxygénées de 1 à 6 carbones^[9] et à partir de lignines il est possible de former diverses molécules aromatiques oxygénées^[10].

La biomasse végétale représente l'ensemble des matières organiques d'origine végétale sur terre^[11]. Quatre générations de biomasse végétale sont définies : la première se réfère aux produits issus de l'agriculture traditionnelle alimentaire (amidons, sucres et huiles). La deuxième génération concerne la biomasse lignocellulosique qui regroupe tous les autres végétaux à visée non-comestible (bois et les déchets issus de l'agriculture)^[12]. La troisième génération regroupe les algues et nous pouvons inclure la quatrième génération qui concerne les microorganismes génétiquement modifiés^[13,14]. Parmi ces biomasses, la lignocellulose se démarque de par son abondance et par conséquent son coût minime de production. Par ailleurs son utilisation en tant que ressource à grande échelle ne cause pas de problème éthique car elle n'entre pas en concurrence avec l'industrie alimentaire humaine.

1.2.2. Composition

La biomasse lignocellulosique, principalement située dans les parois des végétaux est composée majoritairement de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Celles-ci entremêlées, forment une structure tridimensionnelle conférant une certaine rigidité aux plantes (Figure 1.1)^[15].

Les proportions en cellulose, hémicellulose et lignine varient en fonction du type de plante. Une sélection de lignocelluloses particulièrement disponibles en France est référencée dans le Tableau 1.1. Les bois sont catégorisés entre feuillus et résineux. Les bois de feuillus ont une part de cellulose et d'hémicellulose plus importante. Chez les bois de résineux, la part de lignine est un peu plus importante. Ces différences de compositions et par conséquent de structures ont un impact sur les futures valorisations.

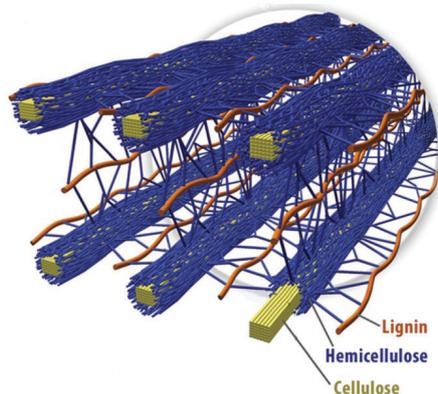


Figure 1.1 : Arrangement de la biomasse lignocellulosique dans les parois cellulaires des plantes^[15,16]

Tableau 1.1 : Composition en cellulose, hémicellulose et lignine de bois et de résidus agricoles

Source	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Référence
Bois de feuillus	35-55	20-40	15-35	[17]
Chêne	38	23	32	[18]
Hêtre	45	32	22	[19]
Bois de résineux	30-50	20-30	20-35	[17]
Pin	46	26	20	[20]
Épicéa	43	26	29	[6]
Épis de maïs	39	44	12	[21]
Paille de blé	30	50	15	[22]
Herbes	30-45	25-30	20-30	[23]
Déchets de papiers	65	13	1	[24]
Feuilles	15-20	80-85	0	[25]

La cellulose est un biopolymère linéaire de D-glucose, comprenant de plusieurs centaines à plusieurs milliers de liaisons $\beta(1\rightarrow4)$ (Figure 1.2)^[26]. Les liaisons hydrogène entre les chaînes linéaires permettent d'obtenir un feuillet rigide de structure plus ou moins cristallines. C'est ce réseau de liaisons hydrogène qui rend sa réactivité difficile^[27].

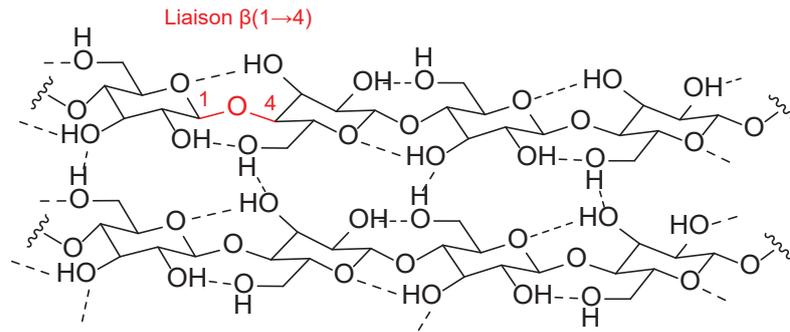


Figure 1.2 : Structure chimique de la cellulose

Les hémicelluloses sont une famille de polysaccharides, linéaires ou branchés. Ces enchaînements de sucres non réguliers leur confèrent une structure amorphe^[28]. Plusieurs types d'hémicelluloses sont connus et leurs compositions varient selon l'origine de la plante^[29]. Généralement elles sont composées de C₅ (xylose, arabinose), de C₆ (mannose, glucose, galactose), de groupements acide (glucuronique, férulique) et de groupements acétyle. Suivant l'origine, deux familles d'hémicelluloses se démarquent par leur abondance : les xylanes (plantes angiospermes : céréales, bois de feuillus) et les mannanes (plantes gymnospermes : bois de résineux) (Figure 1.3)^[30].

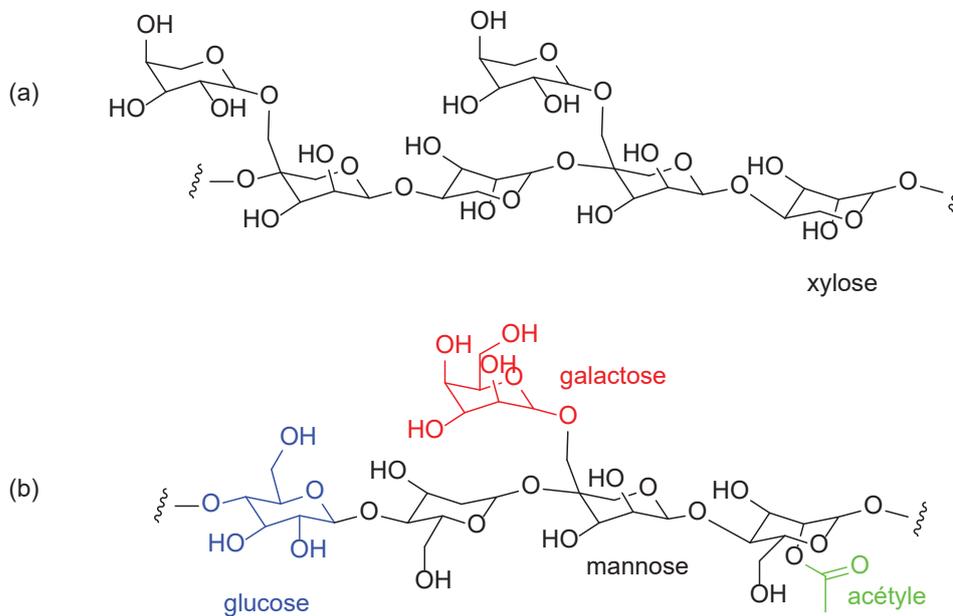


Figure 1.3 : Structure chimique du β -1,4-D-xylopyranose (a) et du galactoglucomannane (b)

Le dernier polymère composant la lignocellulose et qui apporte la rigidité aux parois des végétaux est la famille des lignines^[31]. Elles sont composées majoritairement par trois unités

monomériques : les alcools sinapyliques (3,5-diméthoxy-4-hydroxycinnamyl), coniféryliques (3-méthoxy-4-hydroxycinnamyl), et p-coumaryliques (4-hydroxycinnamyl) (Figure 1.4). Ces monolignols sont formés d'unités aromatiques, respectivement le syringyl (S), p-hydroxyphényl (H) et le guaiacyl (G). Comme pour les hémicelluloses, les compositions des différentes lignines varient en fonction de leurs origines^[32]. Néanmoins, certaines tendances sont observées, comme la présence d'un haut ratio d'unité G/S dans les bois de résineux et inversement dans les bois de feuillus avec plus de présence d'unité S^[33].

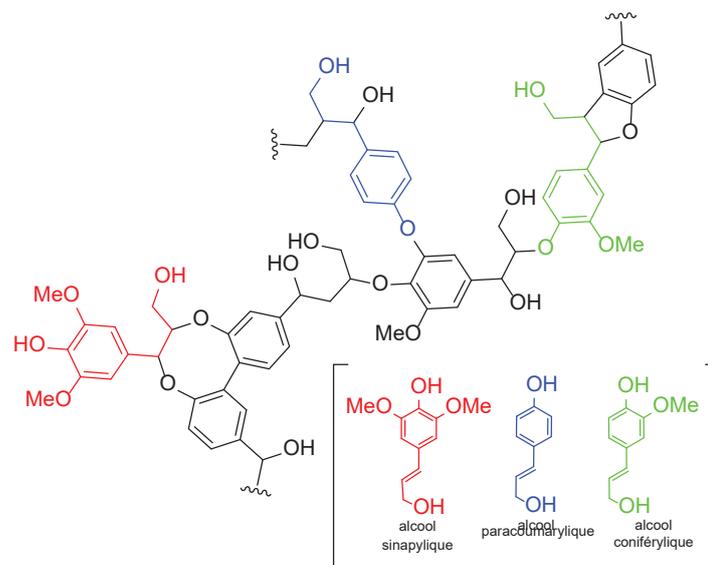


Figure 1.4 : Structure chimique d'une lignine et des unités monomériques

1.2.3. Valorisation

Afin de favoriser une économie circulaire, des bioraffineries sont en cours de mise en œuvre. Dans ces structures, la biomasse lignocellulosique est traitée via différents procédés afin de produire de l'énergie, des carburants et des produits chimiques à haute valeur ajoutée.

Parmi ces procédés, la combustion permet simplement de produire de la chaleur et de l'énergie^[6,34]. La gazéification permet de former du gaz de synthèse^[35,36] et par pyrolyse, il est possible d'obtenir des huiles, du charbon et du gaz^[37,38].

Le concept de bioraffinerie implique des traitements de séparation et d'extraction pour libérer la cellulose, l'hémicellulose et la lignine^[39-41]. Des prétraitements mécaniques et physiques peuvent aussi être réalisés pour déstructurer les substrats et ainsi les rendre plus réactifs (notamment en libérant les sucres).^[42,43] Les fractions obtenues sont disposées à être transformées en énergie et produits d'intérêts. Pour de telles transformations, la catalyse est un

outil indispensable pour accélérer la réaction, et former sélectivement les produits souhaités. De ce fait, des études en milieu homogène et enzymatique ont fait leurs preuves^[44-47]. Au regard d'une application industrielle, les catalyseurs hétérogènes, facilement séparables et réutilisables sont avantageux. Ainsi, la réactivité par catalyse hétérogène de chacun des biopolymères sera présentée.

Les trois biopolymères peuvent être extraits à partir de procédés papetiers, tel que le procédé Kraft (Figure 1.5). Cette méthode d'extraction utilise du sulfure en milieu basique pour séparer la cellulose du bois, en libérant les deux autres composantes. Un procédé similaire utilisant un solvant organique (alcool) nommé Organosolv est aussi utilisé^[27].

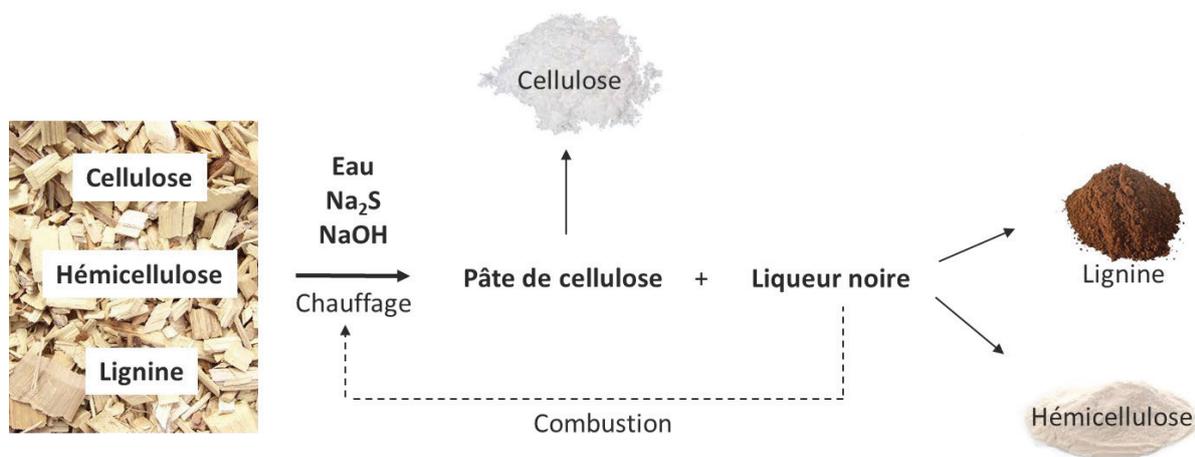


Figure 1.5 : Illustration du procédé Kraft

Le procédé Kraft, procédé de fabrication de pâte à papier, représente 95% de la production de lignines. C'est le seul biopolymère présentant des motifs aromatiques mais elle est très peu valorisée et sert à des fins énergétiques lors des procédés papetiers, alors qu'elle se présente comme une alternative à la production de produits aromatiques à partir de pétrole. Néanmoins beaucoup de travaux sur sa conversion chimique ont été rapportés. Suivant le procédé et les catalyseurs utilisés, différents produits peuvent être obtenus (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Procédés de conversion de lignine^[31]

Milieu	Processus de conversion	T (°C)	Catalyseurs	Exemples de produits
Réducteur (H ₂ , donneurs d'hydrogène)	Hydrogénolyse	100–350	Pt, Ni, Co, Fe, Mo, W supportés	Phénols, benzène, toluène, cyclohexane
Oxydant (O ₂ , H ₂ O ₂ , air)	Clivage oxydant	25–250	Organométalliques, organocatalyse, acides et bases, Cu, Fe, Pt	Vanilline, acide vanillique
Basique	Dépolymérisation catalysée par des bases	100–300	NaOH, KOH, bases organiques	Phénols, guaiacol
Acide	Dépolymérisation catalysée par des acides	25–200	Acides minéraux, métalliques, de Brönsted ou de Lewis	Guaiacol

La cellulose est le polymère majoritairement présent dans la lignocellulose et elle y est usuellement extraite par diverses méthodes de prétraitements, destinée à l'industrie papetière^[26,48]. Les prétraitements sont réalisés pour permettre de casser la structure rigide de la cellulose^[49]. L'hydrolyse (hydrothermale, acide ou alcaline) de la cellulose permet de libérer du glucose et à partir de cela une multitude de molécules organiques d'intérêts peut être obtenue par catalyse hétérogène (Tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Transformation catalytique de la cellulose

Processus de conversion	Conditions	Catalyseurs	Exemples de produits	Rendement (%)	Réf
Hydrolyse	H ₂ O, 150-190 °C, 4-24 h	Zéolithes, hétéropoly-acides, oxydes métalliques et carbones sulfonés	Glucose, acide lévulinique, γ -valérolactone	50-90	[48,50, 51]
Hydrolyse et déshydratation	H ₂ O, DMSO, liquides ioniques, 190–250 °C, 5 min–5 h	TiO ₂ , ZrO ₂ , zéolithes	5-HMF	10-55	[52]
Hydrogénolyse	H ₂ O, 40–60 bar H ₂ , 190–250 °C, 1–24 h	Pt/ZrO ₂ , Ru/WO _x , ZrO ₂ -WO _x , Ru/C, Pt/Al ₂ O ₃ , Ni/CNT	Éthanol, glycérol, hexanedione, glycols, sorbitol, mannitol	30-70	[26,49, 53,54]
Oxydation	H ₂ O, 15 bar O ₂ , 145 °C, 11 h	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ -Au/Cs ₃ PW ₁₂ O ₄₀	Acide gluconique	85	[55]

La valorisation d'hémicelluloses rejoint celle de la cellulose. Ainsi elle peut être valorisée en des produits similaires dans des conditions assez proches. Cependant, l'hémicellulose est moins cristalline et plus réactive donc l'hydrolyse permet d'obtenir les monomères de sucres dans des conditions légèrement plus douces. La différence majeure est qu'il est possible d'obtenir des pentoses après hydrolyse du polymère. Par exemple, du xylose est obtenu à partir du xylane et la déshydratation de ce dernier mène au furfural^[29,56]. Cependant la valorisation d'hémicelluloses est moins développée en raison de son extraction difficile générant de faibles rendements en ressource pure.

1.3. Glycols

1.3.1. Généralités et synthèse traditionnelle

L'attribut glycol est donné à la fonction diol ou les deux groupes hydroxyles sont portés par deux carbones différents et généralement ces carbones sont vicinaux. Parmi les produits d'intérêt pouvant être produits à partir de lignocellulose, on trouve l'éthylène glycol (éthane-1,2-diol) (EG) et le 1,2-propylène glycol (propan-1,2-diol) (PG) sur lesquels s'est portée notre étude. Les structures chimiques sont représentées sur la Figure 1.6. Ces deux glycols sont entièrement miscibles dans l'eau. Leurs propriétés physico-chimiques sont référencées dans le Tableau 1.4.

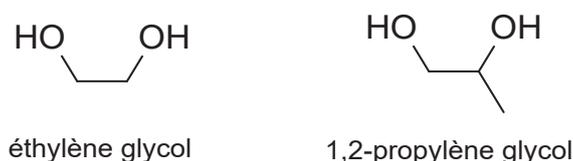


Figure 1.6 : Structure chimique des glycols

Ces glycols sont produits à une échelle de plusieurs dizaines de millions de tonnes par an et la demande ne cesse d'augmenter^[59,60]. De par leurs températures de fusion assez basses, les glycols sont utilisés pour des applications telles que des antigels, des liquides de refroidissements ou des solvants. Ils constituent aussi une brique élémentaire pour l'industrie des polymères^[58,61]. Ils sont également utilisés comme additifs dans l'industrie alimentaire et comme intermédiaires dans l'industrie pharmaceutique.

Tableau 1.4 : Propriétés physico-chimique des glycols^[57,58]

Propriétés (à 20 °C)	Éthylène glycol	Propylène glycol
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	62,08	76,09
Température d'ébullition (°C)	197,3	188,2
Température de fusion (°C)	-13	-59
Pression de vapeur (Pa)	7,5	11
Viscosité (mPa.s)	20	56
Densité (g.cm ⁻³)	1,114	1,036

Ils sont produits majoritairement à partir d'éthylène et de propylène obtenus de la pétrochimie, où leurs dérivés époxydés sont hydrolysés^[62] (Figure 1.7). D'autres méthodes ont également été développées à partir de syngas obtenu par du gaz naturel et du charbon^[63]. Mais tous ces procédés s'appuient sur des ressources fossiles et présentent de nombreuses étapes énergivores (hautes températures et pressions) et produisent de nombreux déchets (réactifs en excès et utilisation d'halogénures).

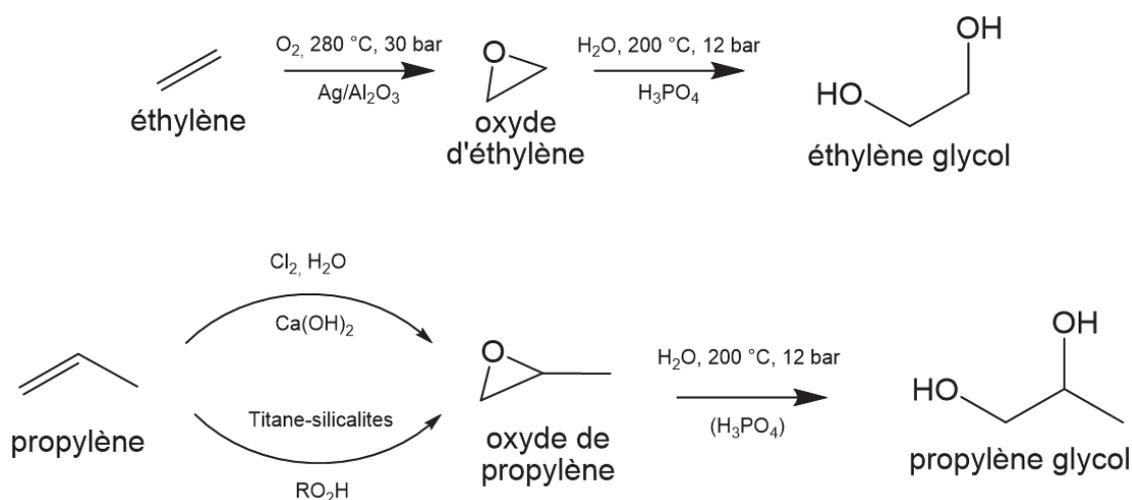


Figure 1.7 : Chemins réactionnels des synthèses d'EG et de PG par voies traditionnelles

Avec leurs structures organiques oxygénées ces glycols peuvent également être obtenus à partir des carbohydrates contenus dans la biomasse lignocellulosique, par des voies enzymatiques ou catalytiques^[64,65]. Nous nous pencherons par la suite sur la description à partir d'exemples de la littérature impliquant la catalyse hétérogène, et illustrés par des mécanismes réactionnels.

1.3.2. Mécanisme d'obtention à partir de biomasse lignocellulosique

À partir de lignocellulose, les glycols peuvent être obtenus par des réactions d'hydrogénolyses à partir des oses contenus dans la cellulose et l'hémicellulose (Figure 1.8)^[66-68]. Brièvement, les transformations se déroulent en trois étapes. La première consiste en l'hydrolyse des biopolymères pour obtenir leurs monomères de sucres. Ainsi, du glucose est obtenu à partir de cellulose et l'isomérisation du glucose permet d'obtenir du fructose. Une variété de sucres est formée à partir d'hémicellulose mais par simplicité c'est le xylane, l'hémicellulose la plus simple, qui a été représenté, et son hydrolyse libère du xylose. Ensuite ces hexoses et pentoses subissent des coupures de liaisons carbone-carbone par des réactions de condensation de type « rétro-aldol » afin d'obtenir des dérivés carbonyles de chaînes de 2 ou 3 carbones. Enfin diverses réactions de déshydratations et d'hydrogénations permettent d'obtenir l'EG et le PG. En parallèle, différentes réactions donnent de nombreux sous-produits.

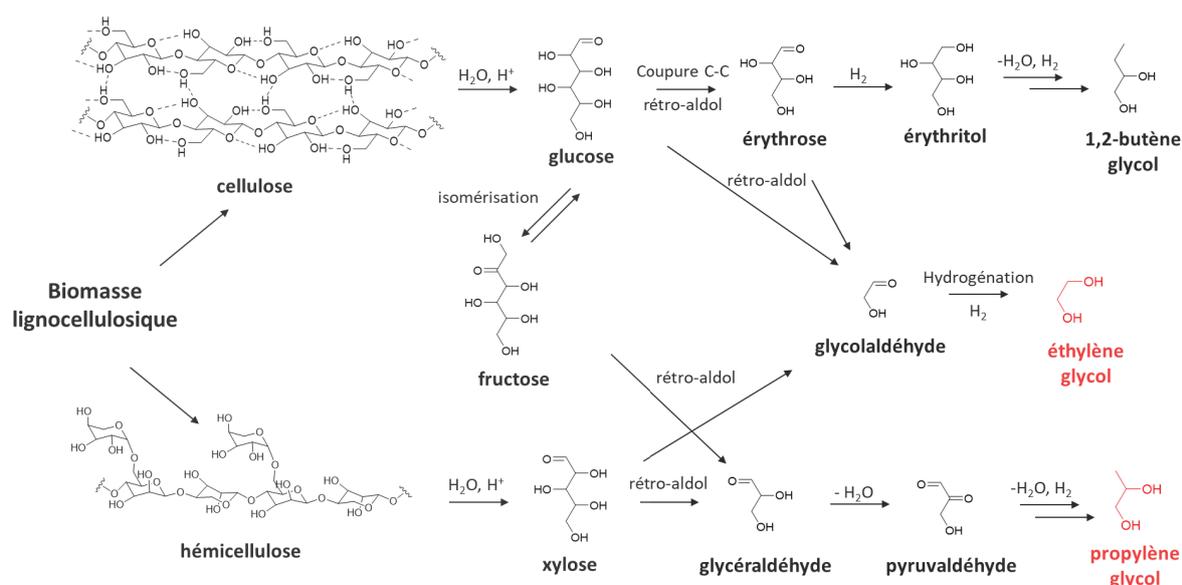


Figure 1.8: Chemins réactionnels possibles pour la transformation de la lignocellulose en glycols

Pour comprendre en détails les différentes réactions mises en jeu et ainsi établir des conditions opératoires et catalytiques adéquates à la transformation de lignocelluloses brutes, la stratégie a été de faire une analyse rétro-synthétique de chacune des étapes décrites. Soit l'étude en premier lieu de la réactivité des molécules simples issues de biomasse, suivie de celle des sucres, des biopolymères et pour terminer par celle de la lignocellulose brute.

1.3.3. Obtention de glycols par hydrogénolyse de biomasse

1.3.3.1. À partir de polyols

Les études les plus répandues pour l'obtention de glycols ont concerné la transformation de polyols. Ces polyols peuvent être obtenus par hydrogénolyse catalytique de sucres ou directement à partir de biomasse. Ainsi une valorisation en deux étapes est possible. Parmi les molécules étudiées, on retrouve des hexitols, des pentitols, le glycérol et l'acide lactique. Les différentes étapes nécessaires pour leurs transformations en glycols ainsi que les différents produits formés sont schématiquement représentés sur la Figure 1.9.

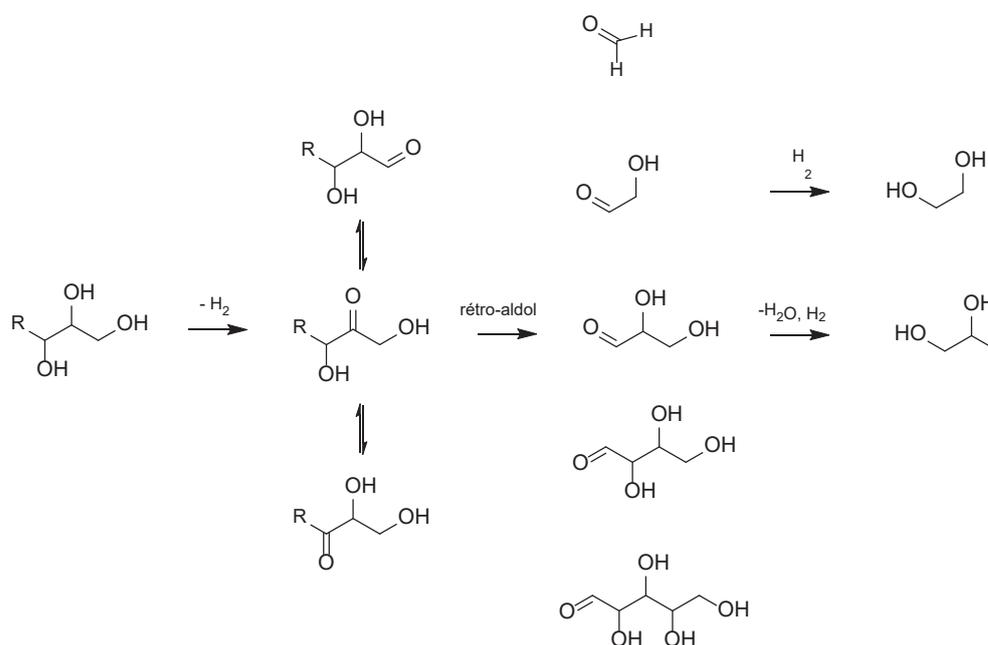


Figure 1.9 : Chemins réactionnels possibles pour la transformation de polyols en glycols

À partir des polyols, une première étape de déshydrogénation est nécessaire pour obtenir les carbonyles correspondants. Après cette étape, des isomérisations (par des transformations de Lobry de Bruin-Alberda van Ekenstein (LBE)) peuvent avoir lieu. Ensuite pour obtenir les chaînes carbonées plus courtes, des réactions de coupure de liaisons C-C peuvent intervenir. Pour cela, 3 types de coupures possibles sont référencés dans la littérature : rétro-aldol, rétro-Claisen et rétro-Michael^[66]. Dans le cas des 2 dernières, les réactions impliquent la formation d'intermédiaires réactionnels de molécules à deux groupements carbonyles. Mais au vu des conditions opératoires des réactions d'hydrogénolyses qui impliquent généralement de hautes températures et de pressions d'hydrogène, la coupure rétro-aldol est la réaction la plus probable. Cette étape peut être réalisée par catalyse acide à haute température (environ 250 °C). Pour de

plus basses températures un co-catalyseur basique serait nécessaire car la présence d'ion hydroxyle catalyse davantage la réaction. Suivant la position du carbonyle les coupures produisent différentes molécules puis l'hydrogénation de ces molécules forme des polyols dont l'éthylène glycol. Pour obtenir le propylène glycol à partir des intermédiaires C₃, des étapes supplémentaires d'hydrodéoxygénations sont nécessaires^[69].

Pour déterminer les conditions de réalisations de ces réactions, une série d'exemples en catalyse hétérogène a été listée dans le Tableau 1.5. Ce type de réaction s'opère dans l'eau en réacteur fermé, semi-continu ou continu et sous pression d'hydrogène.

Tableau 1.5 : Production de glycols à partir de polyols et d'acide lactique

Substrat	Catalyseur	Produit (%)		Conditions (H ₂ O, H ₂)			Réf
		EG	PG	Pression (bar)	Température (°C)	Temps (h)	
Glycérol	Ni/NaX	9	68	60	200	10	[70]
	Pt-Fe ₂ /Al ₂ O ₃	3	21	26	220	12	[71]
Sorbitol	Ru/C + Ca(OH) ₂	21	27	40	200	1	[72]
	Ni/MgO	18	23	40	200	4	[73]
	Ru/Al ₂ O ₃		14	40	220	4	[74]
Xylitol	Ca(OH) ₂		54	60	200	2	[75]
	Ru/ZnO/C		23	60	200	8	[76]
Acide lactique	Ru/C	-	81	120	150	5	[77]
	Cu/SiO ₂	-	88	7	200		[78]

Pour les molécules de courtes chaînes (glycérol et acide lactique), la réaction est plus facilement mise en œuvre car seules des réactions d'hydrogénations et de déshydratations sont nécessaires. Pour les hexitols (sorbitol) ou pentitols (xylitol) des étapes initiales de déshydrogénations sont nécessaires avant de poursuivre sur des réactions de rétro-aldol. D'une manière générale, pour réaliser ces réactions une température supérieure à 200 °C et des pressions en hydrogène supérieures à 30 bar sont nécessaires. Les temps de réactions sont plus hétérogènes et varient entre 1 et 12 h. Du côté des catalyseurs, des métaux nobles tels que Ru

et Pt supportés sur carbones ou oxydes sont jugés efficaces. Néanmoins des alternatives non nobles, usuellement utilisées pour des réactions d'hydrogénation (Ni, Fe) semblent aussi être très sélectives. L'emploi de co-catalyseur acide ou basique améliore les résultats en catalysant davantage les réactions de rétro-aldol. La sélectivité entre les 2 glycols est principalement liée au substrat de départ, d'où la formation majoritaire de PG à partir de glycérol ou d'acide lactique du fait de leurs structures à 3 carbones. Alors qu'à partir de sorbitol des rendements plus proches entre les 2 molécules sont généralement obtenus.

1.3.3.2. À partir de sucres

L'étape suivante concerne les sucres issus de lignocelluloses, en l'occurrence le glucose et le xylose respectivement obtenus par l'hydrolyse de cellulose et de xylane (Figure 1.10). Il est aussi possible de les transformer en glycols par hydrogénolyse présentée précédemment. Ici l'étape-clé est toujours la coupure rétro-aldol.

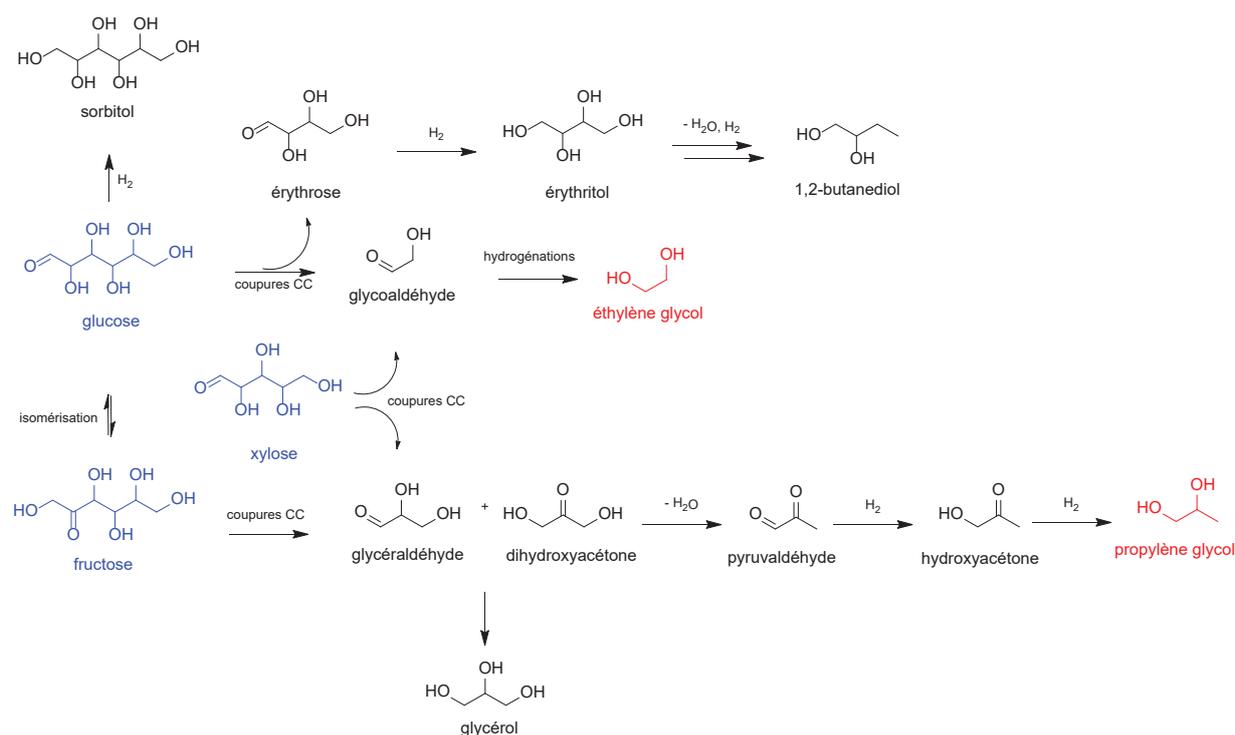


Figure 1.10 : Chemins réactionnels possibles pour la transformation de glucose et de xylose en glycols

À partir de glucose la coupure de la liaison C-C par rétro-aldol permet de former du glycolaldéhyde. Puis ce dernier est hydrogéné en éthylène glycol. De l'érythrose est aussi formé, pouvant à son tour subir une coupure et former deux nouvelles molécules de glycolaldéhyde. Ou il peut être immédiatement réduit pour former de l'érythritol. Enfin

l'érythritol peut subir diverses réactions de déshydratation et d'hydrogénation pour former des polyols à 4 carbones comme le 1,2-butanediol.

D'autre part le glucose peut s'isomériser en fructose (généralement observé en milieu acide) et les étapes de coupures C-C, du fait de la position du carbonyle engendre la formation de deux molécules à 3 carbones, la dihydroxyacétone et le glycéraldéhyde. Ces isomères obtenus peuvent être réduits en glycérol ou former du pyruvaldéhyde par déshydratations, qui par des hydrogénations successives forme l'hydroxyacétone puis le propylène glycol.

Le xylose est un pentose, donc après coupure rétro-aldol, il se dissocie en glycolaldéhyde et en glycéraldéhyde, formant à leurs tours EG et PG. Donc en théorie, EG est formé à partir de glucose mais l'isomérisation en fructose permet de produire PG. À partir de xylose les 2 glycols sont formés.

Quelques exemples d'hydrogénolyse catalytique du glucose en EG et PG et un exemple à partir de xylose sont référencés dans le Tableau 1.6. Si l'on s'intéresse au glucose on retrouve les mêmes conditions que pour les précédentes réactions d'hydrogénolyse, avec des températures aux alentours de 200 °C et des pressions d'H₂ variant entre 40 et 60 bar. Mais comparés aux polyols, les temps de réactions sont plus courts (< 3 h) notamment dû à l'absence de l'étape déshydrogénation.

Tableau 1.6 : Production de glycols à partir de glucose et de xylose

Substrat	Catalyseur	Produit (rendement molaire)		Conditions (H ₂ O, H ₂)			Réf
		EG	PG	Pression (bar)	Température (°C)	Temps (h)	
Glucose	Ru/C	60	7	50	240	1	[79]
	Ni-W ₂ C/AC	66	-	60	245	3	[80]
	Pd-WO _x /Al ₂ O ₃	5	56	40	180		[69]
	Cu-WO _x /Al ₂ O ₃	8	53	40	180		[81]
Xylose	Ni-W ₂ C/AC	11	17	60	245	2	[82]

Pour ces réactions, le Ru/C semble être le catalyseur de choix avec des rendements en glycols approchant les 70%. EG est très majoritairement formé ce qui suggère une isomérisation assez faible du glucose. Des alternatives à ce métal existent (Pd, Cu et Ni) permettant d'obtenir de mêmes rendements mais la présence d'un deuxième métal est nécessaire, comme par exemple le W, sous forme d'oxyde ou de carbure. Alors que la même tendance en termes de

rapport EG/PG sont observées avec Ni-W₂C/AC elle s'inverse avec les 2 catalyseurs à base de WO_x/Al₂O₃ et PG est très majoritairement formé. Cela s'explique par plusieurs facteurs favorisant l'isomérisation du glucose en fructose : une température légèrement plus basse et le choix d'un support plus acide. Mais la raison principale évoquée est la présence d'oxyde de W à faible densité de surface très dispersé, favorisant l'isolation d'espèces WO₄, ce qui génère plus d'acidité (de Lewis).

Pour le xylose, obtenu à partir d'hémicellulose, la sélectivité est moindre avec seulement 28% de glycols obtenus avec ce même catalyseur Ni-W₂C/AC. Un peu plus de PG est obtenu (17%) mais l'écart avec EG est plus faible.

Une nouvelle fois, des catalyseurs à base Ru et de Ni sont largement utilisés. Ces catalyseurs sont notamment très efficaces pour les réactions d'hydrogénations. En complément, la présence de carbure de tungstène est constatée pour son pouvoir métallique pour la réaction de rétro-aldol.

1.3.3.3. À partir de cellulose

En remontant dans le mécanisme réactionnel, les polymères dont sont issus ces sucres, la cellulose et le xylane, peuvent être directement hydrogénéolysés en glycols. Mais une étape d'hydrolyse est nécessaire afin de libérer les sucres pour que les réactions précédemment présentées aient lieu.

Les conditions réactionnelles étudiées jusqu'alors sont favorables pour hydrolyser les polymères. En effet le chauffage de l'eau permet de générer des protons grâce à son autoprotolyse (dissociation). Pour cela des températures supérieures à 200 °C sont nécessaires pour la cellulose (légèrement moins pour les hémicelluloses). Pour la transformation de la cellulose la littérature s'accorde sur des températures autour de 240 °C (Tableau 1.7).

L'efficacité des matériaux à base de Ru, Ni et W est toujours constatée, notamment les systèmes bimétalliques : Ru-W et Ni-W. Ces catalyseurs bifonctionnels semblent être très efficaces grâce à la synergie entre les deux métaux. En effet d'une part, le W pour la coupure rétro-aldol et le Ni d'autre part pour l'hydrogénation, ce qui permet d'avoir des rendements dépassant les 70%. EG est majoritairement formé et seule une modification vers un catalyseur plus acide permet de former plus de PG.

Tableau 1.7 : Obtention de glycols à partir de cellulose

Substrat	Catalyseur	Produit (rendement molaire)		Conditions (H ₂ O, H ₂)			Réf
		EG	PG	Pression (bar)	Température (°C)	Temps (h)	
Cellulose	Ru/WO ₃	78	4	40	240	2	[83]
Cellulose	Ni/ZnO	19	34	60	245	2	[84]
Cellulose	Ni-W ₂ C/SBA-15	65	5	60	245	0,5	[85]
Cellulose	Ni-W ₂ C/AC	61	8	60	245	0,5	[86]

1.3.3.4. À partir de lignocellulose

Les travaux consacrés à la transformation de biomasses lignocellulosiques brutes restent minoritaires car la plupart des exemples portent sur des études impliquant des étapes préalables de traitements. Notamment pour séparer la lignine qui n'est pas soluble dans ces conditions de réactions et qui risque fortement de diminuer la réactivité et d'empoisonner les catalyseurs. Néanmoins quelques études sur la transformation de biomasses lignocellulosiques brutes, sont présentées dans le Tableau 1.8.

Pour ces réactions, d'une manière générale les mêmes catalyseurs et les mêmes conditions opératoires sont appliqués que pour la transformation de la cellulose. Les rendements molaires présentés sont calculés sur les bases d'hexoses et pentoses formant la cellulose et les hémicelluloses. Globalement, un consensus assez général est établi sur l'emploi de Ni-W₂C/AC. Ce catalyseur bimétallique semble être très efficace pour l'hydrogénolyse de lignocelluloses brutes en glycols. Afin de comparer d'autres métaux, Li *et al.* ont testés différents catalyseurs mono et bimétalliques sur du bois de bouleau^[68]. Les catalyseurs à bases de Ru sont moins efficaces (8% de glycols) car une quantité importante de gaz est formée (CH₄, C₂H₆ et CO). Ensuite l'emploi d'autres métaux (Pt et Ir) est aussi très sélectif (environ 20%) mais il est décrit qu'avec la présence de W₂C les rendements en glycols augmentent jusqu'à 33%.

Tableau 1.8 : Obtention de glycols à partir de lignocellulose

Substrat	Catalyseur	Produits (rendement molaire)		Conditions (H ₂ O, H ₂)			Réf
		EG	PG	Pression (bar)	Température (°C)	Temps (h)	
Tiges de maïs	Ni-W ₂ C/AC	8	11	60	245	4	[87]
Bois de bouleau	Ni-W ₂ C/AC	51	14	60	245	4	[68]
Bois de peuplier	Ni-W ₂ C/AC	49	13	60	245	4	[68]
Bois de pin	Ni-W ₂ C/AC	28	8	60	245	4	[68]
Épis de maïs	Ni-Cu-ZnO	24	18	40	245	0,5	[87]
Tiges de topinambour	WO ₃ + Ni de Raney	30	5	60	245	2	[88]

Après réaction, W₂C s'oxyde partiellement en WO_x et la lixiviation des métaux est observée, notamment avec le Ni. Le facteur limitant de ces réactions pourrait être la présence d'impuretés tels que des oligoéléments ou de lignines présents dans la lignocellulose^[89]. Par exemple la structure rigide et non soluble de la lignine menace de désactiver le catalyseur et les conditions opératoires ne se sont pas en faveur pour la convertir. Cela est vérifié par les types de bois étudiés, en effet les bois de résineux comme le pin présentant une proportion plus importante en lignine ont des rendements en glycols plus faibles. Néanmoins, même si la transformation de la lignine est exclue des calculs de rendements, des produits type phénols, peuvent être observés (Figure 1.11). Mais pour une meilleure conversion, des conditions plus adéquates seraient nécessaires, comme un milieu organique (MeOH ou EG). Pour ces raisons, comparées aux études précédentes, le facteur principal ici est la nature de la biomasse et la stabilité du catalyseur.

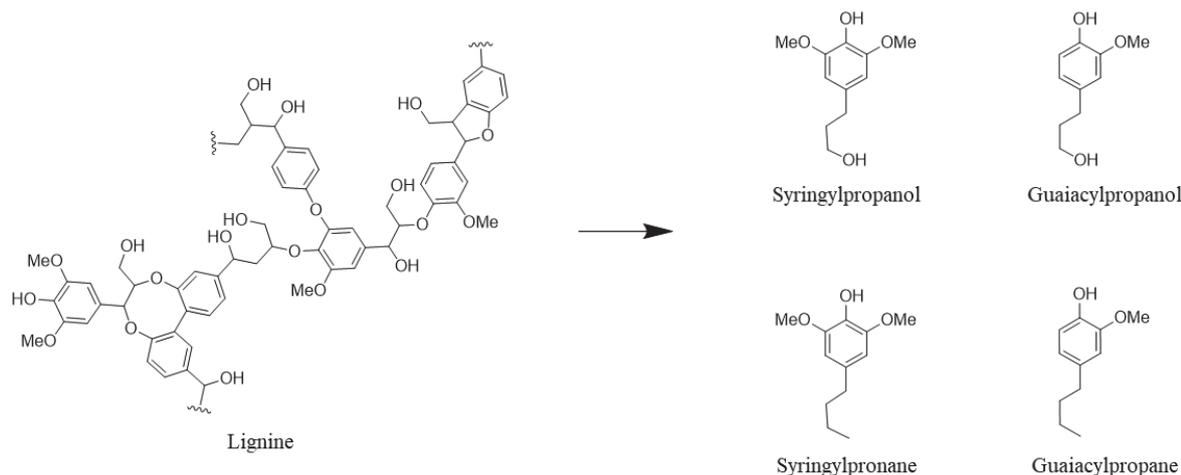


Figure 1.11 : Transformation de la lignine en phénols catalysée par Ni-W₂C/AC^[68]

En résumé, les études ont montré que de l'éthylène et du propylène glycol peuvent être obtenus par hydrogénolyse catalytique du bois ou de ses composants. Cette transformation nécessite trois étapes successives impliquant des sites catalytiques différents : l'hydrolyse des polysaccharides par de l'acidité de Brønsted (générée par le milieu aqueux à haute température), des coupures carbone-carbone (type rétro-aldol) par catalyse acide de Lewis, puis des étapes d'hydrogénation par catalyse métallique. La littérature indique que des catalyseurs de type M-W_xC supportés (x = 1-2 ; M = Ni, Ru...) possèdent les caractéristiques requises que sont l'acidité de Lewis par la phase carbure de tungstène et le pouvoir hydrogénant par le métal supporté. La prochaine partie portera donc sur la présentation de ces matériaux carburés.

1.4. Carbures métalliques

1.4.1. Structures et propriétés

Les carbures métalliques, plus précisément les carbures de métaux de transition, résultent de l'incorporation d'atomes de carbone dans les sites interstitiels métalliques. Les liaisons chimiques peuvent être covalentes (liaison carbone-métal), ioniques (transfert de charge entre les métaux et le carbone) ou métalliques (liaison métal-métal)^[90]. Les matériaux obtenus sont donc très résistants, ont de très hautes températures de fusion (de 2000 à 4000 °C) et une très bonne conductivité. Ces propriétés chimiques et physiques intéressantes les ont conduits à être étudiés et utilisés dans diverses applications technologiques, notamment en métallurgie pour la fabrication d'outils de coupes et de forages^[91]. Mais la découverte d'un caractère de type Pt métallique du carbure de tungstène WC a lancé la recherche des carbures dans le domaine de la catalyse^[92]. Les études sont aussi en partie applicables aux nitrures de métaux de transition car ils présentent des caractéristiques similaires aux carbures^[93,94].

Leurs structures cristallines différentes des métaux peuvent être schématisées par la règle de Hägg. La structure dépend de la formule $r = r_C/r_M$ où r_C et r_M sont respectivement le rayon du carbone et du métal^[95]. Lorsque $r < 0,59$, le métal forme la structure en adoptant les réseaux cristallins cubique à face centrée (cfc), hexagonal compact (hc) et hexagonal (hex). Le carbone est placé sur les grands sites interstitiels avec une géométrie octaédrique ou cubique (Figure 1.12). Cela est commun avec les métaux de transition de la gauche du tableau périodique du groupe 4 à 6 (Ti, V, Mo et W)^[96]. Ils sont également ceux les plus utilisés en catalyse hétérogène. Comparées aux métaux seuls, les distances entre les métaux d'un carbure s'agrandissent, ce qui entraîne un élargissement de la bande d. Ainsi, une telle contraction entraînerait une plus grande densité d'états électroniques (DOS) près du niveau de Fermi par rapport au métal initial et ce phénomène donnerait aux carbures des propriétés catalytiques proches de celles des métaux nobles^[97]. Cependant si $r > 0,59$ la structure se déforme afin de laisser la place au carbone et des structures plus complexes apparaissent afin de préserver les interactions métal-métal.

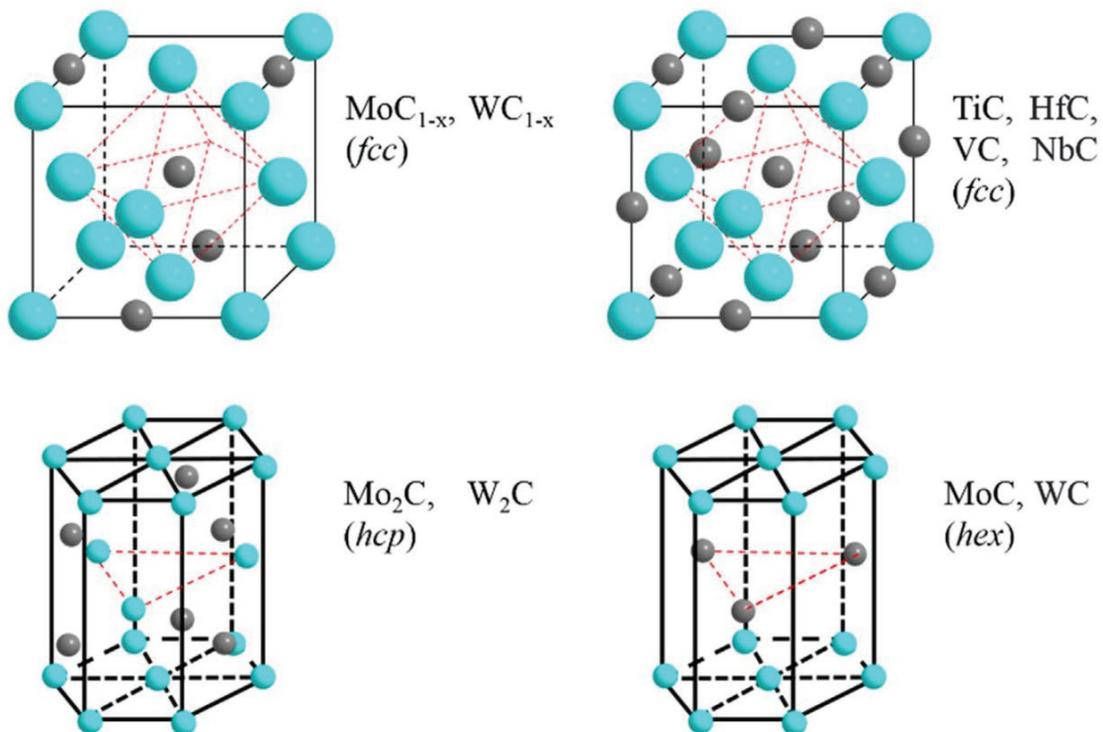


Figure 1.12 : Principales structures cristallines des carbures^[90]

Généralement la stœchiométrie des matériaux est entre MC et M₂C pour les métaux de transition de la première moitié du tableau périodique^[98,99]. Dans le cas des métaux de transition de la deuxième moitié du tableau, la stœchiométrie peut aller jusqu'à M₄C. La structure est

aussi conditionnée par les effets électroniques, avec l'augmentation de la densité des électrons sp due à l'interaction entre les orbitales 2s et 2p du carbone avec les orbitales d du métal (eg et t_{2g}) (Figure 1.13)^[100].

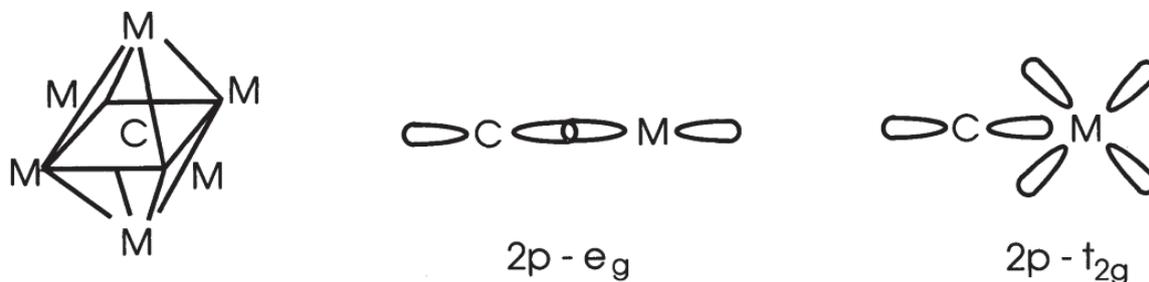


Figure 1.13 : Structure électronique des carbures^[101]

1.4.2. Synthèses et applications catalytiques

Industriellement, les carbures sont obtenus par la réaction entre le métal et une source de carbone solide, à très haute température (entre 1800 et 2500 °C) sous atmosphère d'hydrogène, neutre ou sous vide^[101]. Ce procédé peut être plus avantageux à partir d'un métal oxydé et d'hydrocarbure. La réaction entre les oxydes métalliques et le carbone se déroule par réduction de l'oxyde en métal puis le carbone s'insère dans le métal ou par la réduction de l'oxyde en un sous-oxyde suivie de la formation d'un oxycarbure. Néanmoins cette technique plutôt efficace dans le milieu industriel produit des carbures à faible surface spécifique (< 10 m².g⁻¹) ce qui n'est pas idéal pour une utilisation catalytique.

Pour une préparation de matériaux à hautes surfaces spécifiques et applicables au domaine de la catalyse, d'autres méthodes existent. Parmi elles, la réduction ou la carburation à température programmée (TPR ou TPC) sont les méthodes de choix pour la synthèse de catalyseurs^[90,99,102]. Ces méthodes consistent à carburer un oxyde ou un sel métallique avec une source de carbone gazeuse (CO, CH₄, C₂H₄)^[103-105] ou solide (charbon actif, produits organiques comme le glucose ou sucrose)^[106-108]. Le traitement se déroule sous un flux d'atmosphère réductrice (H₂), la température augmente suivant un programme avec une longue montée en température puis le chauffage est maintenu une fois la température souhaitée atteinte (généralement entre 500 et 1200 °C) afin de s'assurer de l'efficacité de la carburation du matériau. La différence de densité entre oxyde et carbure conduit à la formation d'un matériau plus poreux. Cette méthode a permis de carburer tout un panel de métaux et notamment le tungstène et le molybdène reconnus pour leurs performances catalytiques. Enfin le matériau obtenu est généralement passivé en raison de la nature pyrophorique du carbure. Tous les

paramètres (temps, programme de température, débit des gaz et proportion du mélange gazeux) peuvent avoir une influence sur la composition finale du catalyseur.

Le matériau obtenu peut être du carbure seul (massique) ou supporté afin d'augmenter la surface spécifique du catalyseur et obtenir une meilleure dispersion, augmentant ainsi le nombre de sites actifs. Dans ce cas, une imprégnation préalable est effectuée (imprégnation liquide, à humidité naissante ou par dépôt-précipitation) avec un support (e.g. oxyde ou carboné). Suivant sa nature, le support peut aussi avoir un effet catalytique (par exemple un support acide). Il peut aussi être une source de carbone pour la carburation (comme le charbon actif).

Les carbures peuvent aussi être utilisés en présence d'un co-catalyseur. L'ajout d'un second métal (ou plusieurs) peut permettre d'augmenter l'activité du catalyseur grâce à un effet synergique entre ceux-ci. Cela peut aussi permettre d'influencer le processus de carburation en modifiant la structure du catalyseur (dispersion, taille de particules, cristallites, etc...) ou en accélérant cette étape. En effet la présence de certains métaux comme Ni ou Co permettent d'abaisser la température de formation de WC et Mo₂C^[103,104].

Afin de pouvoir juger de l'efficacité de la carburation, les matériaux sont caractérisés. Les phases cristallographiques de carbures formés et des oxydes restants peuvent être observées et quantifiées par diffraction des rayons X (DRX). Les charges métalliques sont quantifiables par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES) et celles du carbone par analyse élémentaire. La spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS) permet de caractériser les espèces présentes en surface. Les spectres des carbures présentent des bandes 1s pour le C et 2p pour les métaux. La microscopie électronique à transmission permet également de visualiser les carbures^[109-111]. Des informations supplémentaires peuvent être obtenues par la réalisation de mesures de la surface spécifique par la théorie Brunauer, Emmett et Teller (S_{BET}) et d'isothermes de physisorption d'azote. En complément d'autres techniques d'analyses généralement appliquées aux catalyseurs hétérogènes peuvent être employées comme l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie de désorption thermique, la spectroscopie Raman et la chimisorption.

Les carbures ont été utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions, notamment en phase gazeuse et impliquant de l'hydrogène. Cela s'étend à des réactions traditionnelles et industrielles (Fischer-Tropsch, isomérisation d'hydrocarbures et hydrodésulfurisation, conversion du méthanol)^[102,105,112,113]. Mais aussi dans des domaines appliqués ou applicables à la transformation de biomasses (hydrogénation, hydrogénolyse et désoxygénation)^[104,114-116]. Néanmoins ils restent peu actifs en oxydation^[100,101]. Les applications sont très diverses et

d'autres réactions notables peuvent aussi être citées (ouverture de cycles, production d'hydrogène, photocatalyse, électrocatalyse, réduction du CO₂, conversion de l'eau en gaz et aromatisation)^[90,105,117,118].

Jusqu'ici nous nous sommes intéressés aux structures et aux propriétés des carbures métalliques d'une manière générale. Nous avons ensuite présenté leurs applications en tant que catalyseurs. Enfin nous nous sommes penchés assez succinctement sur les techniques de caractérisations et sur des exemples de leurs applications en catalyse hétérogène. Nous poursuivrons désormais l'étude en détail du carbure de tungstène, qui est particulièrement actif pour l'hydrogénolyse de lignocellulose en glycols, sujet du travail de cette thèse.

1.4.3. Carbure de tungstène

Parmi les carbures de métaux de transition, le carbure de tungstène (WC) est un des plus étudiés et utilisés. En effet, ses propriétés physiques et chimiques (Tableau 1.9) lui confèrent une très grande résistance (plus du double de l'acier) ce qui le rend particulièrement intéressant dans le domaine métallurgique.

Tableau 1.9 : Propriétés physico-chimique de WC^[119]

Masse molaire (g.mol ⁻¹)	195,86
Température d'ébullition (°C)	6000
Température de fusion (°C)	2800
Densité (g.cm ⁻³)	17

En catalyse, il fut aussi un des premiers à dévoiler une forte activité proche des métaux nobles. Levy et Boudart^[120] ont découvert le pouvoir catalytique de WC pour une série de réactions dont l'isomérisation du 2,2-diméthylpropane en 2-méthylbutane. Une réaction particulièrement difficile à mettre en œuvre avec une liste mineure de métaux actifs, dont Pt alors que W seul ne l'est pas. Depuis cette découverte, il a intéressé le domaine de la catalyse hétérogène, notamment grâce à sa grande stabilité et son coût plus faible que les métaux nobles.

Industriellement la poudre de W est chauffée entre 1050-2100 °C avec une quantité stœchiométrique de carbone. Une première étape rapide permet d'obtenir W₂C suivie d'une étape plus lente à plus haute température pour obtenir WC^[121] (Figure 1.14).

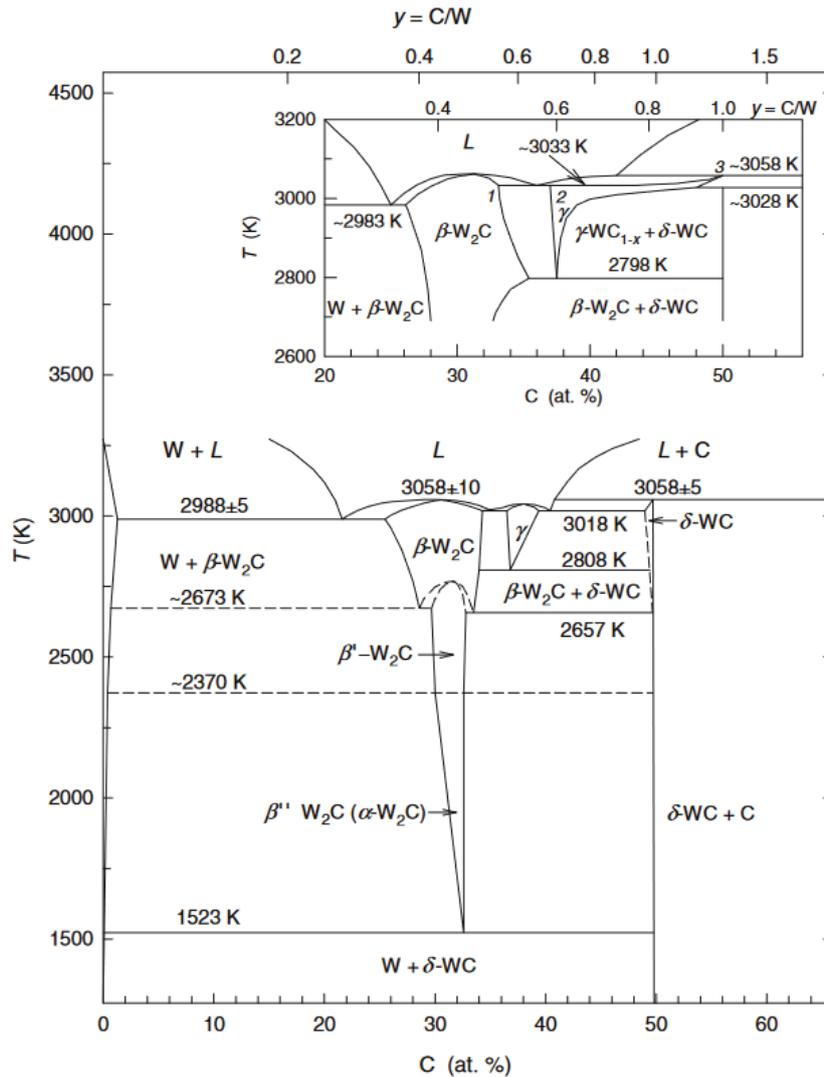


Figure 1.14 : Diagramme de phase du système WC^[122]

En catalyse, une haute surface spécifique est préférée, c'est pourquoi il est généralement synthétisé à partir des méthodes présentées précédemment, où un précurseur de W est carburé par TPR avec une source de carbone gazeux ou solide sous flux d'H₂. Pour une carburation efficace, une longue montée à des hautes températures est nécessaire^[110,123,124]. Chacun de ces paramètres a son importance sur la structure du carbure formé. En effet deux carbures de stoechiométries différentes peuvent être obtenus, l'hémicarbure de tungstène W₂C et le carbure de tungstène WC. Ces deux carbures ont aussi chacun une cristallographie majoritaire qui leur est propre : β -W₂C et α -WC (Figure 1.15).

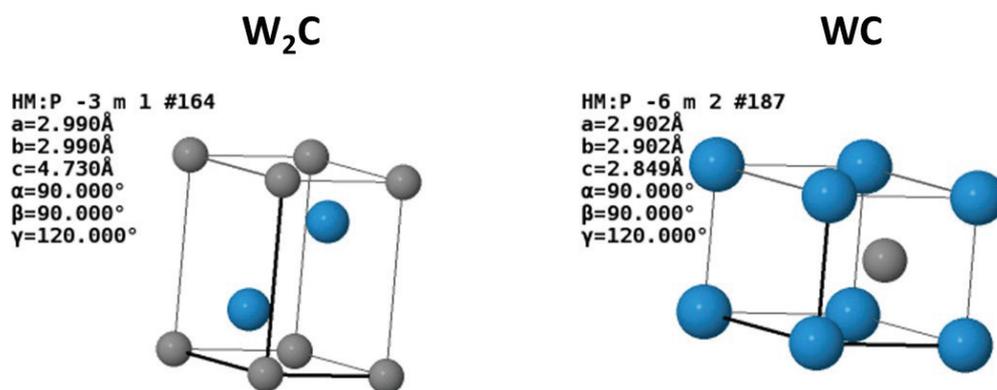


Figure 1.15 : Représentations des structures cristallines et des paramètres de mailles de W₂C et WC (les atomes de W sont représentés en bleu et les atomes de C en gris)^[125]

W₂C est métastable et il est de forme hexagonale compact. WC est le produit thermodynamiquement stable et il est de forme hexagonale. Pour les obtenir, il faut tout d'abord former du W métallique depuis les précurseurs. Ensuite du carbone s'insère dans le réseau de W pour former dans un premier temps W₂C puis la carburation continue jusqu'à former WC. WC étant le produit thermodynamique, il est plus difficile de former exclusivement W₂C c'est pour cela que la majorité des études reposent sur WC. Mais ces dernières années des travaux se sont intéressés à l'étude de synthèse sélective en W₂C^[110,126], néanmoins des mélanges avec W, WC et des carbures intermédiaires subsistent. Du fait de leurs structures distinctes, ils peuvent avoir une activité catalytique différente^[116]. La formation de ces 2 phases passe par un contrôle du niveau de carburation. Ainsi chaque paramètre appliqué lors de ce processus va influencer sur la composition du catalyseur. Nous étudierons en détails chacun de ces facteurs et cela nous amènera à en apprendre davantage sur les carbures de tungstène.

Usuellement les précurseurs utilisés sont des oxydes de tungstène ou des sels qui en forment à haute température (WO₃, H₂WO₄, (NH₄)₁₀[H₂W₁₂O₄₂]·xH₂O). Ces derniers sont carburés suivant le modèle : WO_x + C + H₂ → W_xC + CO + H₂O.

Une longue rampe de montée en température est nécessaire pour une carburation efficace (de 1 à 10 °C.min⁻¹). Par TPR il est nécessaire d'atteindre des températures entre 700 et 900 °C. La température est un des facteurs essentiels pour contrôler la formation de phases de carbure. Pour rappel, à partir de l'oxyde métallique, les étapes de carburations sont les suivantes : WO₃ → W_xO_y → WO₂ → W → W₂C → WC^[123,127]. En conséquence, une carburation par exemple à 700 °C s'arrête plutôt à l'étape W₂C alors qu'à 900 °C la carburation peut se poursuivre jusqu'à WC^[105,127].

Un autre paramètre important pour la carburation est la source de carbone, qui se partage entre solide et gaz. Fréquemment c'est la source gazeuse qui est privilégiée avec notamment l'emploi de CH_4 , dilué généralement entre 20 et 25% dans de l'hydrogène. Cette méthode est très efficace mais son inconvénient principal est la déposition de polymères carbonés sur la surface du matériau qui peuvent couvrir les sites actifs^[128]. Néanmoins un traitement final exclusivement sous H_2 à la température finale peut être efficace pour éliminer ce polymère déposé sur le catalyseur^[110]. Enfin le gaz employé est aussi un facteur déterminant sur la structure du catalyseur comme le montre l'étude de Claridge *et. al* sur le changement du méthane par de l'éthane^[127]. Ce dernier se décomposerait en CH_4 et C_2H_2 et permettrait de carburer à plus basse température et favoriserait la formation de W_2C . Il est aussi précisé que ce changement augmenterait la surface spécifique du matériau. L'utilisation d'une source de carbone solide a aussi prouvé son efficacité. Pour cela différentes sources organiques peuvent être utilisées mais l'emploi d'un support carboné est souvent privilégié notamment pour les préparations de carbures supportés^[129]. Le point faible de cette méthode est la limite de diffusion.

Les synthèses étudiées peuvent permettre la formation de carbures de W massiques mais présentant des surfaces spécifiques faibles (de l'ordre de $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Donc afin d'augmenter la surface à des fins catalytiques, dorénavant de plus en plus d'études s'attachent à déposer des carbures de W sur des supports, notamment des oxydes^[130].

Certains oxydes comme la silice permettent de stabiliser W_2C et engendrer la formation d'un catalyseur avec cette phase prédominante^[110,115]. W_2C peut aussi devenir le produit thermodynamiquement stable si les particules formées sont assez petites ($< 10 \text{ nm}$) et la silice permet d'améliorer la dispersion. Autrement la déposition peut se faire directement sur du charbon actif (ce dernier pouvant être la source de carbone durant une réduction carbothermique)^[128]. L'emploi d'un charbon actif mésoporeux serait plus avantageux^[129], cependant le choix du support est à adapter suivant la réaction (stabilité, acidité, porosité, etc.). Les catalyseurs sont souvent préparés par imprégnation dans l'eau ou par humidité naissante mais pour des pourcentages élevés en W l'imprégnation en solution est préférable.

Compte tenu des nombreux paramètres appliqués lors de la carburation du tungstène, les techniques de caractérisations sont essentielles pour observer l'efficacité de celle-ci et les différences structurales qu'elle engendre.

Les espèces obtenues sont généralement bien cristallisées, il est donc possible de les observer par DRX. Elle est la méthode de choix pour identifier et quantifier les carbures (W_2C et WC) mais aussi les espèces restantes (WO_x et W). Cela permet de suivre les différents stades

de la carburation. Ainsi, il est possible de suivre l'effet des paramètres étudiés précédemment. Par exemple des études à différentes températures ou *in-situ* ont permis et de quantifier la proportion de chacune des espèces à différentes températures et/ou à chaque étape, ce qui a permis d'investiguer et identifier les mécanismes de formation de W_2C et WC ^[126,131]. Un autre avantage de cette technique est la détermination des paramètres de mailles et des tailles de cristallites. Généralement, il est noté que les cristallites de W_2C formées sont plus petites que pour WC ^[110]. Cette méthode atteint ses limites si les carbures sont très dispersés.

La microscopie permet d'observer les différentes phases, les tailles des différentes particules et leur répartition sur le matériau^[106,132]. Néanmoins la distribution des W_xC reste un challenge^[105] et les tailles de particules observées sont très variées.

Pour identifier les espèces en surface, l'XPS est utilisée et permet d'identifier les carbures et les espèces de W oxydées^[116]. Pour les carbures il est compliqué de différencier W_2C de WC ^[106,133]. Généralement le catalyseur est passivé après carburation donc la proportion d'oxyde de W en surface est bien supérieure au reste.

Pour quantifier W et C dans le catalyseur, l'ICP et l'analyse élémentaire sont respectivement utilisées. Cependant, aucune information sur la charge exacte du carbure ne peut être obtenue avec ces méthodes (car le graphite restant et le W non carburé ne seront pas pris en compte).

Par l'isotherme d'adsorption et la méthode BET^[110,114] il est possible d'avoir des informations sur la texture du matériau. Les catalyseurs à base de carbures massiques ont des surfaces spécifiques inférieures à $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[105] mais qui augmentent considérablement lorsqu'ils sont supportés (environ $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ selon les oxydes et plus de $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les supports carbonés).

Le nombre de sites actifs peut être évalué par adsorption de CO. La première observation de la chimisorption montre qu'il y a plus de sites actifs sur W_2C que sur WC ^[110]. Cela pourrait être expliqué par la différence de tailles de particules. Mais des travaux ont montré que l'adsorption sur le carbure se faisait plutôt du côté C et que la structure de WC rend plus disponible le côté W comparé à W_2C ^[134,135].

Une autre technique particulièrement intéressante pour le domaine de la transformation de la biomasse est la détermination de l'acidité des catalyseurs. Celle-ci est réalisée par NH_3 -TPD et spectroscopie FT-IR. Cependant la littérature ne s'est pas beaucoup intéressée à l'étude de l'acidité des carbures de tungstène. L'acidité est en général apportée par les supports oxydes car les carbures présentent très peu d'acidité et l'acidité de Lewis est plutôt apportée par les oxydes de tungstène^[136,137].

Ces derniers temps la catalyse bifonctionnelle est très étudiée au vu des performances catalytiques bénéfiques qui leurs sont associées. Il s'agit par exemple d'associer un métal à des carbures métalliques d'un autre métal. Ainsi, pour la réaction d'hydrogénolyse de lignocellulose en glycols, l'association de Ni et W_xC permet d'augmenter très significativement les rendements en glycols grâce à la synergie créée entre les 2 métaux, comme montré plus haut (Section 1.3)^[124]. Outre la performance catalytique, la présence de Ni dans le matériau change complétement les paramètres de carburation. En effet, des métaux comme Ni ont le pouvoir de dissocier les molécules d'hydrogène et cela engendre une accélération considérable de la carburation. Ainsi, la carburation peut avoir lieu à plus basse température. Il est aussi spécifié que ce second métal permettrait aussi de stabiliser les carbures formés^[123]. Enfin, dû aux fortes conditions appliquées pour la carburation, des alliages entre Ni et W peuvent aussi être formés^[115].

Ces catalyseurs ont été étudiés dans des réactions très variées présentées précédemment. En ce qui concerne notre domaine, ces dernières années ils ont été utilisés pour la conversion de biomasse, grâce à leurs pouvoirs d'hydrogénation^[138]. Les exemples les plus marquants sont pour des réactions de désoxygénation (coupures de liaisons C-O) et d'hydrogénolyse (coupures de liaisons C-C)^[105,138]. Les réactions sont réalisées dans l'eau à haute température et pression d'hydrogène et ils sont assez sélectifs.

Les carbures sont très résistants mais ils peuvent subir des phénomènes de désactivation dont sont généralement sujets les catalyseurs hétérogènes (dépôt de coke, grossissement des particules et limitation de transfert de masse)^[105]. Les carbures sont aussi sensibles aux composés oxygénés et sachant que les réactions ont souvent lieu dans l'eau, ils peuvent en théorie vite s'oxyder^[114]. Les conditions assez dures provoquent aussi de la lixiviation^[139]. Néanmoins comparé aux autres métaux, W_xC reste assez stable contre la lixiviation et le frittage (comparable à Ru notamment pour les particules les plus larges)^[114,138] mais aussi au dépôt de coke et de sulfures^[140].

1.5. Bilan de l'état de l'art et positionnement du sujet

La biomasse lignocellulosique, source de carbone renouvelable, constitue une alternative très prometteuse aux ressources fossiles. Les glycols, produits chimiques d'importance, sont produits à partir de gaz naturel depuis des procédés très énergivores et générant beaucoup de déchets toxiques. Suite aux enjeux environnementaux actuels, une voie plus verte, à partir de lignocellulose a été investiguée.

Pour cela, un chemin réactionnel en 3 étapes a été proposé. Premièrement l'hydrolyse de la cellulose et des hémicelluloses formants la lignocellulose pour libérer les molécules de sucres. Deuxièmement, les réactions de coupures de liaison carbone-carbone interviennent pour former les molécules à 2 ou 3 carbones. Troisièmement, les intermédiaires réactionnels sont hydrogénés en glycols. Ces 3 étapes clés nécessitent des sites catalytiques différents (acidité de Brønsted, acidité de Lewis et centre métallique). La première est permise par les conditions hydrothermales. Ensuite de nombreux catalyseurs ont été étudiés dont notamment le catalyseur bifonctionnel Ni-W_xC/AC (x = 1 ou 2). W_xC est principalement actif pour les réactions de coupures C-C et Ni est connu pour son pouvoir hydrogénant. Enfin le charbon actif est utilisé comme support pour sa porosité élevée et il peut aussi servir de source de carbone lors de la carburation du W.

Les carbures de métaux de transition sont connus pour leur grande stabilité. Dans le domaine catalytique, notamment dans les réactions impliquant de l'hydrogène, leurs performances peuvent s'approcher des métaux nobles. Plusieurs méthodes de préparation de ces matériaux sont possibles. Dans le cas de W_xC, ils ont une influence sur la formation du carbure car 2 stœchiométries, de cristallographies différentes sont principalement obtenues. Il s'agit du carbure de tungstène WC et l'hémicarbure de tungstène W₂C.

En ce qui concerne la transformation de lignocellulose en glycols par des catalyseurs à base de carbures de tungstène de type Ni-W_xC/AC, la littérature ne fait pas explicitement apparaître la relation entre structure, composition de ces carbures et leur efficacité catalytique. Lors de ce travail de thèse, nous avons donc souhaité apporter notre contribution par une étude approfondie d'abord sur l'influence des modes préparation de ces matériaux sur leurs compositions, en particulier les sites en surface. L'objectif est ici de déterminer l'impact des métaux et de leur quantité présente sur les matériaux formés et de révéler les propriétés texturales et structurales de ces derniers par un ensemble de techniques de caractérisation en visant particulièrement à déterminer les paramètres permettant de former sélectivement tel ou tel site en surface. Ensuite il sera d'essayer de corréler la nature des sites par une étude complète

de la réactivité des composantes de la lignocellulose lors de leur hydrogénolyse, incluant la stabilité des matériaux dans les conditions de réaction. Enfin, nous avons voulu aller plus loin en étudiant la possibilité de former les dérivés aminés de ces glycols directement à partir de ces ressources, et avec les mêmes catalyseurs.

1.6. Références bibliographiques

- [1] *bp Statistical Review of World Energy 2021*
- [2] P. G. Levi and J. M. Cullen, Mapping global flows of chemicals: From fossil fuel feedstocks to chemical products, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, 52, 1725–1734.
- [3] S. Shafiee and E. Topal, When will fossil fuel reserves be diminished?, *Energy Policy*, 2009, 37, 181–189.
- [4] W. Bach, Fossil fuel resources and their impacts on environment and climate, *Int. J. Hydrog. Energy*, 1981, 6, 185–201.
- [5] C. Croonenbroeck and J. Lowitzsch, in *Energy Transition*, ed. J. Lowitzsch, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 29–58.
- [6] D. P. Ho, H. H. Ngo and W. Guo, A mini review on renewable sources for biofuel, *Bioresour. Technol.*, 2014, 169, 742–749.
- [7] D. Yue, F. You and S. W. Snyder, Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges, *Comput. Chem. Eng.*, 2014, 66, 36–56.
- [8] B. Valle, A. Remiro, N. García-Gómez, A. G. Gayubo and J. Bilbao, Recent research progress on bio-oil conversion into bio-fuels and raw chemicals: A review: Research progress on bio-oil conversion, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, 94, 670–689.
- [9] Y.-S. Jang, B. Kim, J. H. Shin, Y. J. Choi, S. Choi, C. W. Song, J. Lee, H. G. Park and S. Y. Lee, Bio-based production of C₂-C₆ platform chemicals, *Biotechnol. Bioeng.*, 2012, 109, 2437–2459.
- [10] C. Cheng, D. Shen, S. Gu and K. H. Luo, State-of-the-art catalytic hydrogenolysis of lignin for the production of aromatic chemicals, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 6275–6296.
- [11] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresour. Technol.*, 2002, 83, 37–46.
- [12] R. A. Lee and J.-M. Lavoie, From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity, *Anim. Front.*, 2013, 3, 6–11.
- [13] F. Alam, S. Mobin and H. Chowdhury, Third generation biofuel from algae, *Procedia Eng.*, 2015, 105, 763–768.
- [14] H. A. Alalwan, A. H. Alminshid and H. A. S. Aljaafari, Promising evolution of biofuel generations. Subject review, *Renew. Energy Focus*, 2019, 28, 127–139.
- [15] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett and T. Welton, Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.*, 2013, 15, 550.
- [16] U.S. Department of Energy Bioenergy Research Centers: 2020 Program Update, genomicscience.energy.gov/centers/BRC2020programupdate.pdf (accessed 30 March 2022).
- [17] W. B. Betts, R. K. Dart, A. S. Ball and S. L. Pedlar, in *Biodegradation*, ed. W. B. Betts, Springer London, London, 1991, pp. 139–155.
- [18] B. de Caprariis, P. De Filippis, A. Petruccio and M. Scarsella, Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production, *Fuel*, 2017, 208, 618–625.
- [19] K. Tekin, S. Karagöz and S. Bektaş, Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral, *J. Supercrit. Fluids*, 2012, 72, 134–139.
- [20] M. von Sivers and G. Zacchi, A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine, *Bioresour. Technol.*, 1995, 51, 43–52.

- [21] M. Pointner, P. Kuttner and T. Obrlik, Composition of corncobs as a substrate for fermentation of biofuels, *Agronomy Research*, 2014, 12, 391–396.
- [22] Z. Maache-Rezzoug, G. Pierre, A. Nouviaire, T. Maugard and S. A. Rezzoug, Optimizing thermomechanical pretreatment conditions to enhance enzymatic hydrolysis of wheat straw by response surface methodology, *Biomass Bioenergy*, 2011, 35, 3129–3138.
- [23] G. Velvizhi, C. Goswami, N. P. Shetti, E. Ahmad, K. Kishore Pant and T. M. Aminabhavi, Valorisation of lignocellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint, *Fuel*, 2022, 313, 122678.
- [24] Y. Chen, D. R. U. Knappe and M. A. Barlaz, Effect of cellulose/hemicellulose and lignin on the bioavailability of toluene sorbed to waste paper, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 3731–3736.
- [25] Y. Sun and J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.*, 2002, 11.
- [26] S. Van de Vyver, J. Geboers, P. A. Jacobs and B. F. Sels, Recent advances in the catalytic conversion of cellulose, *ChemCatChem*, 2011, 3, 82–94.
- [27] P. L. Dhepe and A. Fukuoka, Cellulose conversion under heterogeneous catalysis, *ChemSusChem*, 2008, 1, 969–975.
- [28] X. Zhou, W. Li, R. Mabon and L. J. Broadbelt, A critical review on hemicellulose pyrolysis, *Energy Technol.*, 2017, 5, 52–79.
- [29] F.-X. Collard and J. Blin, A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2014, 38, 594–608.
- [30] P. Eronen, M. Österberg, S. Heikkinen, M. Tenkanen and J. Laine, Interactions of structurally different hemicelluloses with nanofibrillar cellulose, *Carbohydr. Polym.*, 2011, 86, 1281–1290.
- [31] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 11559–11624.
- [32] F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crops Prod.*, 2004, 20, 131–141.
- [33] F. G. Calvo-Flores and J. A. Dobado, Lignin as renewable raw material, *ChemSusChem*, 2010, 3, 1227–1235.
- [34] M. Mandø, in *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Elsevier, 2013, pp. 61–83.
- [35] R. M. Swanson, A. Platon, J. A. Satrio and R. C. Brown, Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification, *Fuel*, 2010, 89, S11–S19.
- [36] R. G. dos Santos and A. C. Alencar, Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020, 45, 18114–18132.
- [37] T. Kan, V. Strezov and T. J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, 57, 1126–1140.
- [38] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho and A. Gómez-Barea, Characterization and prediction of biomass pyrolysis products, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2011, 37, 611–630.
- [39] A. Yousuf, D. Pirozzi and F. Sannino, in *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*, Elsevier, 2020, pp. 1–15.
- [40] J. Rajesh Banu, Preethi, S. Kavitha, V. K. Tyagi, M. Gunasekaran, O. P. Karthikeyan and G. Kumar, Lignocellulosic biomass based biorefinery: A successful platform towards circular bioeconomy, *Fuel*, 2021, 302, 121086.
- [41] P. Harmsen, W. Huijgen, L. Bermudez and R. Bakker, in *Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass*, Wageningen UR Food & Biobased Research, 2010.
- [42] Y. Liao, B. O. de Beeck, K. Thielemans, T. Ennaert, J. Snelders, M. Dusselier, C. M. Courtin and B. F. Sels, The role of pretreatment in the catalytic valorization of cellulose, *Mol. Catal.*, 2020, 487, 110883.
- [43] V. B. Agbor, N. Cicek, R. Sparling, A. Berlin and D. B. Levin, Biomass pretreatment: Fundamentals toward application, *Biotechnol. Adv.*, 2011, 29, 675–685.

- [44] P. Lenihan, A. Orozco, E. O'Neill, M. N. M. Ahmad, D. W. Rooney and G. M. Walker, Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass, *Chem. Eng. J.*, 2010, 156, 395–403.
- [45] Y. W. Chen and H. V. Lee, Recent progress in homogeneous Lewis acid catalysts for the transformation of hemicellulose and cellulose into valuable chemicals, fuels, and nanocellulose, *Rev. Chem. Eng.*, 2020, 36, 215–235.
- [46] H. Jørgensen, J. B. Kristensen and C. Felby, Enzymatic conversion of lignocellulose into fermentable sugars: challenges and opportunities, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 2007, 1, 119–134.
- [47] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius and B. M. Weckhuysen, The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 3552–3599.
- [48] A. Onda, T. Ochi and K. Yanagisawa, Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts, *Green Chem.*, 2008, 10, 1033.
- [49] M. Yabushita, H. Kobayashi and A. Fukuoka, Catalytic transformation of cellulose into platform chemicals, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, 145, 1–9.
- [50] D. M. Alonso, J. M. R. Gallo, M. A. Mellmer, S. G. Wettstein and J. A. Dumesic, Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts, *Catal Sci Technol*, 2013, 3, 927–931.
- [51] J. Hegner, K. C. Pereira, B. DeBoef and B. L. Lucht, Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis, *Tetrahedron Lett.*, 2010, 51, 2356–2358.
- [52] Z. Xue, M.-G. Ma, Z. Li and T. Mu, Advances in the conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural over heterogeneous catalysts, *RSC Adv.*, 2016, 6, 98874–98892.
- [53] H. Xin, X. Hu, C. Cai, H. Wang, C. Zhu, S. Li, Z. Xiu, X. Zhang, Q. Liu and L. Ma, catalytic production of oxygenated and hydrocarbon chemicals from cellulose hydrogenolysis in aqueous phase, *Front. Chem.*, 2020, 8, 333.
- [54] F. Chambon, F. Rataboul, C. Pinel, A. Cabiac, E. Guillon and N. Essayem, Conversion of cellulose to 2,5-hexanedione using tungstated zirconia in hydrogen atmosphere, *Appl. Catal. Gen.*, 2015, 504, 664–671.
- [55] D. An, A. Ye, W. Deng, Q. Zhang and Y. Wang, Selective conversion of cellobiose and cellulose into gluconic acid in water in the presence of oxygen, catalyzed by polyoxometalate-supported gold nanoparticles, *Chem. - Eur. J.*, 2012, 18, 2938–2947.
- [56] N. W. Dulie, B. Woldeyes, H. D. Demsash and A. S. Jabasingh, An insight into the valorization of hemicellulose fraction of biomass into furfural: Catalytic conversion and product separation, *Waste Biomass Valorization*, 2021, 12, 531–552.
- [57] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma and J. Gong, Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4218–4244.
- [58] C. J. Sullivan, A. Kuenz and K.-D. Vorlop, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2018.
- [59] Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2025 - statista, <https://www.statista.com/statistics/1067418/global-ethylene-glycol-production-capacity> (accessed 15 May 2022).
- [60] World Propylene Glycol Market to Reach Supply-Demand Balance in 2015 - Merchant Research & Consulting Ltd, <https://mcgroup.co.uk/news/20140418/propylene-glycol-market-reach-supplydemand-balance-2015.html> (accessed 15 May 2022).
- [61] H. Yue, Y. Zhao, X. Ma and J. Gong, Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, 4218.
- [62] S. D. Barnicki, in *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, eds. J. A. Kent, T. V. Bommaraju and S. D. Barnicki, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 423–530.
- [63] G. Xu, Y. Li, Z. Li and H.-J. Wang, Kinetics of the hydrogenation of diethyl oxalate to ethylene glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2371–2378.
- [64] N. E. Altaras, M. R. Etzel and D. C. Cameron, Conversion of sugars to 1,2-propanediol by thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum HG-8, *Biotechnol. Prog.*, 2001, 17, 52–56.
- [65] P. Gallezot, Process options for converting renewable feedstocks to bioproducts, *Green Chem.*, 2007, 9, 295.

- [66] X. Wang, A. K. Beine and R. Palkovits, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2019, vol. 178, pp. 173–193.
- [67] K. Tajvidi, P. J. C. Hausoul and R. Palkovits, Hydrogenolysis of cellulose over Cu-based catalysts-analysis of the reaction network, *ChemSusChem*, 2014, 7, 1311–1317.
- [68] C. Li, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin, *Energy Env. Sci*, 2012, 5, 6383–6390.
- [69] C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu and Y. Li, Effect of WO_x on bifunctional Pd- WO_x/Al_2O_3 catalysts for the selective hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol, *ACS Catal.*, 2015, 5, 4612–4623.
- [70] J. Zhao, W. Yu, C. Chen, H. Miao, H. Ma and J. Xu, Ni/NaX: A bifunctional efficient catalyst for selective hydrogenolysis of glycerol, *Catal. Lett.*, 2010, 134, 184–189.
- [71] A. V.-H. Soares, G. Perez and F. B. Passos, Alumina supported bimetallic Pt-Fe catalysts applied to glycerol hydrogenolysis and aqueous phase reforming, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, 185, 77–87.
- [72] Y. Jia and H. Liu, Mechanistic insight into the selective hydrogenolysis of sorbitol to propylene glycol and ethylene glycol on supported Ru catalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 7042–7052.
- [73] X. Chen, X. Wang, S. Yao and X. Mu, Hydrogenolysis of biomass-derived sorbitol to glycols and glycerol over Ni-MgO catalysts, *Catal. Commun.*, 2013, 39, 86–89.
- [74] I. M. Leo, M. L. Granados, J. L. G. Fierro and R. Mariscal, Sorbitol hydrogenolysis to glycols by supported ruthenium catalysts, *Chin. J. Catal.*, 2014, 35, 614–621.
- [75] Z. Huang, J. Chen, Y. Jia, H. Liu, C. Xia and H. Liu, Selective hydrogenolysis of xylitol to ethylene glycol and propylene glycol over copper catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, 147, 377–386.
- [76] M. Rivière, N. Perret, A. Cabiac, D. Delcroix, C. Pinel and M. Besson, Xylitol hydrogenolysis over ruthenium-based catalysts: Effect of alkaline promoters and basic oxide-modified catalysts, *ChemCatChem*, 2017, 9, 2145–2159.
- [77] Z. Zhang, J. E. Jackson and D. J. Miller, Aqueous-phase hydrogenation of lactic acid to propylene glycol, *Appl. Catal. Gen.*, 2001, 219, 89–98.
- [78] R. D. Cortright, M. Sanchez-Castillo and J. A. Dumesic, Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, 39, 353–359.
- [79] G. Zhao, M. Zheng, J. Zhang, A. Wang and T. Zhang, Catalytic conversion of concentrated glucose to ethylene glycol with semicontinuous reaction system, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 9566–9572.
- [80] R. Ooms, M. Dusselier, J. A. Geboers, B. Op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J. A. Martens, A. Redl and B. F. Sels, Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: High productivity and reaction network elucidation, *Green Chem*, 2014, 16, 695–707.
- [81] C. Liu, C. Zhang, S. Hao, S. Sun, K. Liu, J. Xu, Y. Zhu and Y. Li, WO modified Cu/Al_2O_3 as a high-performance catalyst for the hydrogenolysis of glucose to 1,2-propanediol, *Catal. Today*, 2016, 261, 116–127.
- [82] J. Pang, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 6601–6608.
- [83] N. Li, Z. Ji, L. Wei, Y. Zheng, Q. Shen, Q. Ma, M. Tan, M. Zhan and J. Zhou, Effect of the surface acid sites of tungsten trioxide for highly selective hydrogenation of cellulose to ethylene glycol, *Bioresour. Technol.*, 2018, 264, 58–65.
- [84] X. Wang, L. Meng, F. Wu, Y. Jiang, L. Wang and X. Mu, Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts, *Green Chem.*, 2012, 14, 758.
- [85] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang and T. Zhang, Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol, *ChemSusChem*, 2010, 3, 63–66.
- [86] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemeyer and J. G. Chen, Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts, *Catal. Today*, 2009, 147, 77–85.

- [87] X. Wang, F. Wu, S. Yao, Y. Jiang, J. Guan and X. Mu, Ni–Cu/ZnO-catalyzed hydrogenolysis of cellulose for the production of 1,2-alkanediols in hot compressed water, *Chem. Lett.*, 2012, 41, 476–478.
- [88] L. Zhou, J. Pang, A. Wang and T. Zhang, Catalytic conversion of Jerusalem artichoke stalk to ethylene glycol over a combined catalyst of WO₃ and Raney Ni, *Chin. J. Catal.*, 2013, 34, 2041–2046.
- [89] T. D. J. te Molder, S. R. A. Kersten, J. P. Lange and M. P. Ruiz, Ethylene glycol from lignocellulosic biomass: Impact of lignin on catalytic hydrogenolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, 60, 7043–7049.
- [90] Y. Ma, G. Guan, X. Hao, J. Cao and A. Abudula, Molybdenum carbide as alternative catalyst for hydrogen production – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, 75, 1101–1129.
- [91] W. Lengauer, in *Handbook of Ceramic Hard Materials*, ed. R. Riedel, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000, pp. 202–252.
- [92] R. B. Levy and M. Boudart, Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis, *Science*, 1973, 181, 547–549.
- [93] W. Lengauer, in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, ed. R. A. Scott, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015, pp. 1–24.
- [94] A. B. Dongil, Recent progress on transition metal nitrides nanoparticles as heterogeneous catalysts, *Nanomaterials*, 2019, 9, 1111.
- [95] G. Hagg, Regularity in crystal structure in hydrides, borides, carbides, and nitrides of transition elements, *Z Phys Chem B*, 1931, 33–56.
- [96] H. H. Hwu and J. G. Chen, Surface chemistry of transition metal carbides, *Chem. Rev.*, 2005, 105, 185–212.
- [97] S. Dong, X. Chen, X. Zhang and G. Cui, Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 1946–1956.
- [98] Y. Liu, T. G. Kelly, J. G. Chen and W. E. Mustain, Metal carbides as alternative electrocatalyst supports, *ACS Catal.*, 2013, 3, 1184–1194.
- [99] Y. Zhong, X. Xia, F. Shi, J. Zhan, J. Tu and H. J. Fan, Transition metal carbides and nitrides in energy Storage and Conversion, *Adv. Sci.*, 2016, 3, 1500286.
- [100] S. T. Oyama, Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides, *Catal. Today*, 1992, 15, 179–200.
- [101] S. T. Oyama, Ed., *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996.
- [102] A. C. Lausche, J. A. Schaidle, N. Schweitzer and L. T. Thompson, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, pp. 371–404.
- [103] C. Liang, W. Ma, Z. Feng and C. Li, Activated carbon supported bimetallic CoMo carbides synthesized by carbothermal hydrogen reduction, 2003, 7.
- [104] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang and J. G. Chen, Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, *Angew Chem*, 2008, 120, 8638–864.
- [105] J. Pang, J. Sun, M. Zheng, H. Li, Y. Wang and T. Zhang, Transition metal carbide catalysts for biomass conversion: A review, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, 254, 510–522.
- [106] Y. Jin, D. Liu, X. Li and R. Yang, Synthesis of WC nanopowders from novel precursors, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2011, 29, 372–375.
- [107] N. Gavrilova, V. Dyakonov, M. Myachina, V. Nazarov and V. Skudin, Synthesis of Mo₂C by thermal decomposition of molybdenum blue nanoparticles, *Nanomaterials*, 2020, 10, 2053.
- [108] H. Shin and J.-H. Eun, Titanium carbide nanocrystals synthesized from a metatitanic acid-sucrose precursor via a carbothermal reduction, *J. Nanomater.*, 2015, 2015, 1–11.
- [109] P. Delporte, F. Meunier, C. Pham-Huu, P. Vennegues, M. J. Ledoux and J. Guille, Physical characterization of molybdenum oxycarbide catalyst; TEM, XRD and XPS, *Catal. Today*, 1995, 23, 251–267.
- [110] P. Bretzler, M. Huber, A. A. Rane, R. E. Jentoft, K. Köhler and F. C. Jentoft, Selective synthesis of tungsten carbide phases W₂C and WC as hydrogenation catalysts, *J. Catal.*, 2022, 405, 60–73.

- [111] P. V. Krasovskii, O. S. Malinovskaya, A. V. Samokhin, Y. V. Blagoveshchenskiy, V. A. Kazakov and A. A. Ashmarin, XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 339, 46–54.
- [112] E. Furimsky, Metal carbides and nitrides as potential catalysts for hydroprocessing, *Appl. Catal. Gen.*, 2003, 240, 1–28.
- [113] G. A. Urzhuntsev, E. G. Kodenev and G. V. Echevskii, Prospects for using Mo- and W-containing catalysts in hydroisomerization: A patent review. II: Catalysts based on molybdenum and tungsten carbides, *Catal. Ind.*, 2016, 8, 224–230.
- [114] D. R. Stellwagen and J. H. Bitter, Structure–performance relations of molybdenum- and tungsten carbide catalysts for deoxygenation, *Green Chem.*, 2015, 17, 582–593.
- [115] P. Bretzler, Hydrogenation of furfural by noble metal-free nickel modified tungsten carbide catalysts, *RSC Adv.*, 2020, 10, 27323–27330.
- [116] H. Fang, Structural tuning and catalysis of tungsten carbides for the regioselective cleavage of CO bonds, *J. Catal.*, 2019, 369, 283–295.
- [117] Z. Lin, S. R. Denny and J. G. Chen, Transition metal carbides and nitrides as catalysts for thermochemical reactions, *J. Catal.*, 2021, 404, 929–942.
- [118] X. Zhang, C. Shi, B. Chen, A. N. Kuhn, D. Ma and H. Yang, Progress in hydrogen production over transition metal carbide catalysts: challenges and opportunities, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2018, 20, 68–77.
- [119] R. P. Pohanish, in *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (Sixth Edition)*, ed. R. P. Pohanish, William Andrew Publishing, Oxford, 2012, pp. 2483–2677.
- [120] R. B. Levy and M. Boudart, Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface Catalysis, *Science*, 1973, 181, 547–549.
- [121] G. Mühlbauer, G. Kremser, A. Bock, J. Weidow and W.-D. Schubert, Transition of W₂C to WC during carburization of tungsten metal powder, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2018, 72, 141–148.
- [122] A. S. Kurlov and A. I. Gusev, *Tungsten Carbides*, Springer International Publishing, Cham, 2013, vol. 184.
- [123] C. B. Rodella, D. H. Barrett, S. F. Moya, S. J. A. Figueroa, M. T. B. Pimenta, A. A. S. Curvelo and V. Teixeira da Silva, Physical and chemical studies of tungsten carbide catalysts: effects of Ni promotion and sulphonated carbon, *RSC Adv.*, 2015, 5, 23874–23885.
- [124] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang and J. G. Chen, Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8510–8513.
- [125] ICSD - FIZ Karlsruhe, <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de> (accessed 3 October 2022).
- [126] K. Zhou, X. Du, L. Zhou, H. Yang, X. Lei, Y. Zeng, D. Li and C. Hu, The deoxygenation of jatropha oil to high quality fuel via the synergistic catalytic effect of Ni, W₂C and WC species, *Catalysts*, 2021, 11, 469.
- [127] J. B. Claridge, A. P. E. York, A. J. Brungs and M. L. H. Green, Study of the temperature-programmed reaction synthesis of early transition metal carbide and nitride catalyst materials from oxide precursors, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 132–142.
- [128] J. Sun, M. Zheng, X. Wang, A. Wang, R. Cheng, T. Li and T. Zhang, Catalytic performance of activated carbon supported tungsten carbide for hydrazine decomposition, *Catal. Lett.*, 2008, 123, 150–155.
- [129] Y. Zhang, A. Wang and T. Zhang, A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol, *Chem Commun*, 2010, 46, 862–864.
- [130] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang and T. Zhang, Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol, *ChemSusChem*, 2010, 3, 63–66.
- [131] A. Löfberg, A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq and J. M. Giraudon, Mechanism of WO₃ reduction and carburization in CH₄/H₂ mixtures leading to bulk tungsten carbide powder catalysts, *J. Catal.*, 2000, 189, 170–183.
- [132] N. Ji, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang and J. G. Chen, Nickel-promoted tungsten carbide catalysts for cellulose conversion: effect of preparation methods, *ChemSusChem*, 2012, 5, 939–944.

- [133] M. Orita, I. Kojima and E. Miyazaki, Catalysis by transition-metal carbides. VII. Kinetic and XPS studies of the decomposition of methanol on TiC, TaC, Mo₂C, WC, and W₂C, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 689–695.
- [134] A. A. Koverga, E. Flórez, L. Dorkis and J. A. Rodriguez, CO, CO₂, and H₂ Interactions with (0001) and (001) tungsten carbide surfaces: Importance of carbon and metal sites, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 8871–8883.
- [135] A. Shrestha, X. Gao, J. C. Hicks and C. Paolucci, nanoparticle size effects on phase stability for molybdenum and tungsten carbides, *Chem. Mater.*, 2021, 33, 4606–4620.
- [136] L. Yuan, S. Guo, Z. Li, H. Cui, H. Dong, L. Zhao and J. Wang, Ring opening of decalin over bifunctional Ni–W carbide/Al₂O₃–USY catalysts and monofunctional acid Ni–W oxide/Al₂O₃–USY, *RSC Adv.*, 2017, 7, 9446–9455.
- [137] L. Souza Macedo, V. Teixeira da Silva and J. Bitter, Activated carbon, carbon nanofibers and carbon-covered alumina as support for W₂C in stearic acid hydrodeoxygenation, *ChemEngineering*, 2019, 3, 24.
- [138] A. Wang and T. Zhang, One-pot conversion of cellulose to ethylene glycol with multifunctional tungsten-based catalysts, *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 1377–1386.
- [139] N. Ji, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang and J. G. Chen, Nickel-promoted tungsten carbide catalysts for cellulose conversion: Effect of preparation methods, *ChemSusChem*, 2012, 5, 939–944.
- [140] N. Czaplicka, A. Rogala and I. Wysocka, Metal (Mo, W, Ti) carbide catalysts: synthesis and application as alternative catalysts for dry reforming of hydrocarbons—A review, *Int. J. Mol. Sci.*, 2021, 22, 12337.

CHAPITRE 2 :

Description des protocoles expérimentaux

2.1. Produits chimiques utilisés

Le Tableau 2.1 recense l'ensemble des produits commerciaux employés lors de ce travail. Il s'agit des réactifs, des solvants, des gaz et des sels de précurseurs métalliques, ainsi que les standards de produits de réactions utilisés pour la calibration des différentes analyses.

Tableau 2.1 : La listes des produits commerciaux utilisés

Produit	Formule Brute	Phase	Fournisseur	Pureté (%)
Cellulose (20 µm)	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Solide	Sigma	
Xylane	$(C_5H_8O_5)_n$	Solide	Sigma	
Bois de pin	$CH_{1,44}O_{0,66}$	Solide	Sowood	
Hydroxyacétone	$C_3H_6O_2$	Liquide	Fluka / Sigma	90
α -D-(+)-Glucose	$C_6H_{12}O_6$	Solide	Sigma	96
D-(-)-Fructose	$C_6H_{12}O_6$	Solide	Sigma	99
D-(+)-Xylose	$C_5H_{10}O_5$	Solide	Sigma	99
Éthylène glycol	$C_2H_6O_2$	Liquide	Sigma	99,8
1,2-Propandiol	$C_3H_8O_2$	Liquide	Sigma	99.5
D-Sorbitol	$C_6H_{14}O_6$	Solide	Sigma	98
Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	Solide	Sigma	99
m-Érythritol	$C_4H_{10}O_4$	Solide	Alfa Aesar	99
Glycérol	$C_3H_8O_3$	Liquide	Sigma	99
1,2-Butanediol	$C_4H_{10}O_2$	Liquide	Fluka	98
Glycolaldéhyde (forme dimérique)	$C_4H_8O_4$	Solide	Sigma	99

1-Propanol	C ₃ H ₈ O	Liquide	Roth	99,5
Éthanolamine	C ₂ H ₇ NO	Liquide	Alfa Aesar	98
Éthylènediamine	C ₂ H ₈ N ₂	Liquide	Sigma	99,5
DL-Alaninol	C ₃ H ₉ NO	Liquide	Sigma	96
Amino-2-propanol	C ₃ H ₉ NO	Liquide	Sigma	93
1,2-Diaminopropane	C ₃ H ₁₀ N ₂	Liquide	Sigma	99
Eau ultrapure	H ₂ O	Liquide	ELGA	18,2 MΩ.cm
Ammoniaque dans l'eau	NH ₄ OH	Liquide	Merck	28-30
Ammoniaque dans le méthanol	NH ₃ CH ₃ OH	Liquide	Sigma	4 M
Méthanol	CH ₃ OH	Liquide	Sigma	99,8
Dihydrogène	H ₂	Gaz	Air Liquide	99,999
Argon	Ar	Gaz	Messer	99,999
Azote	N ₂	Gaz	Air liquide	99,8
Air	20-21% O ₂	Gaz	Messer	95
Mélange 1% d'oxygène dans l'azote	1% O ₂ / 99% N ₂	Gaz	Air Liquide	99,999
Méthane	CH ₄	Gaz	Air Liquide	99,95
Nitrate de nickel (II)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Solide	Sigma	99,999
Hydrate de (para)tungstate d'ammonium	[(NH ₄) ₁₀ H ₂ (W ₂ O ₇) ₆]	Solide	Sigma	99,99
Nitrosylnitrate de ruthénium (III)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	Solide	Alfa Aesar	Ru ≥ 31,3%
Charbon actif	C	Solide	Acticarbon / Chemviron	
Oxyde de zirconium	ZrO ₂	Solide	Luxer	
Éthanol	C ₂ H ₆ O	Liquide	Carlo Erba	96
Acétone	C ₃ H ₆ O	Liquide	Carlo Erba	
Acide chlorhydrique à 37%	HCl	Liquide	Merck	37
Acide sulfurique concentré	H ₂ SO ₄	Liquide	Merck	95-97
Acide nicotinique	C ₆ H ₅ NO ₂	Solide	Sigma	99,5
Diméthylsulfoxyde deutéré	C ₂ H ₆ OS	Liquide	Eurisotop	99,9
1,4-Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	Liquide	Sigma	99
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Liquide	Acros	99,9

2.2. Préparation des catalyseurs

Une variété de catalyseurs solides a été préparée sur deux supports différents, le charbon actif (AC) et le dioxyde de zirconium (zircone, ZrO_2). Les caractéristiques de ces supports commerciaux sous formes de poudres sont fournies dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Le détails des supports

Support	Taille (μm)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Porosité	Phase
Charbon actif	40 - 125	905	Microporeux, mésoporeux	Amorphe
ZrO_2	40 - 125	135	Mésoporeux	90% monoclinique, 10% tétragonale

Avec ces supports sont formés des catalyseurs monométalliques (Ni et Ru, W_xC avec $x = 1$ ou 2) et bimétalliques (Ni- W_xC et Ru- W_xC). Les catalyseurs bimétalliques sont également divisés entre ceux préparés par la co-imprégnation des métaux et ceux par imprégnations successives. Enfin des solides WC massiques ont été synthétisés. Les modes opératoires pour la préparation de ces catalyseurs sont assez similaires. Ainsi les détails seront apportés tout d'abord pour les catalyseurs préparés par co-imprégnation, puis pour ceux préparés par imprégnations successives et pour les catalyseurs monométalliques. Enfin seront décrites les méthodes de préparations impliquant le carbure de W massique. Pour les catalyseurs différant seulement par les teneurs en métaux, un tableau recensera les masses de précurseurs métalliques.

2.2.1. Méthode de préparation par co-imprégnation

Les carbures de tungstène supportés ainsi que tous les catalyseurs sont préparés par imprégnation en voie humide^[1]. Pour cela, dans un premier temps une solution aqueuse d'environ $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de W est préparée avec de l'hydrate de (para)tungstate d'ammonium, la dissolution s'effectue dans un bac à ultrasons pendant 1 h à $45 \text{ }^\circ\text{C}$. L'imprégnation de Ni- W_xC supporté est préparée en ajoutant la solution de W dans un ballon contenant du nitrate de nickel(II) hexahydraté et 2 g du support (Tableau 2.3). Le mélange est agité à température ambiante durant 4 h puis l'eau est évacuée à l'évaporateur rotatif (à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à 200 mbar puis à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à 100 mbar). Le résidu est ensuite séché à l'étuve sous azote à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durant

la nuit. La poudre récupérée (environ 3 g) est introduite dans une cellule en quartz pour carburation (Figure 2.1) et le programme de carburation présenté sur la Figure 2.2 est appliqué.

Tableau 2.3 : Masses des précurseurs et volume d'eau utilisés pour l'imprégnation

Composition	Nitrate Ni (g)	Paratungstate d'ammonium (g)	H ₂ O (mL)
2%Ni-30%W _x CAC	0,315	1,220	120
5%Ni-30%W _x C/AC	0,455	0,745	80
10%Ni-30%W _x C/AC	0,785	0,915	90
5%Ni-15%W _x C/AC	0,388	0,325	40
5%Ni-50%W _x C/AC	0,538	1,500	150

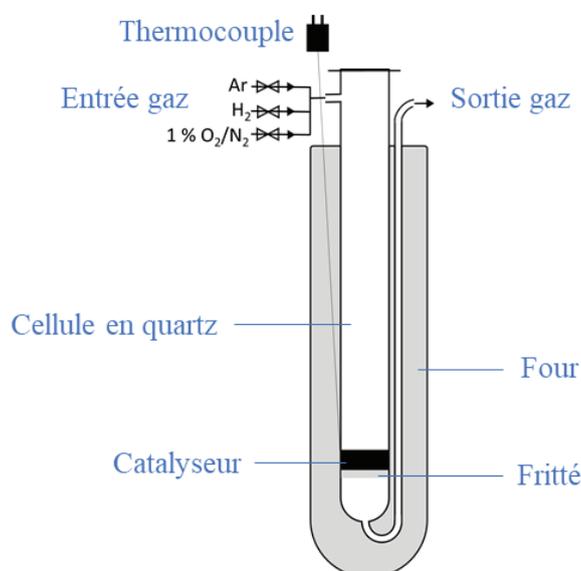


Figure 2.1 : Montage utilisé pour la réduction/carburation des catalyseurs

Le charbon actif est un matériau très léger (peu dense) donc lorsqu'il est utilisé comme support, les flux de gaz sont appliqués dans le sens inverse, soit du haut vers le bas (Figure 2.1) et de la laine de quartz est déposée entre le fritté et le catalyseur. Par ailleurs, il faut noter que pour les synthèses par co-imprégnation, supportées sur AC et carburées sous H₂, les quantités des sels métalliques sont inférieures aux valeurs théoriques car du charbon actif est éliminé durant la manipulation (ceci est discutée en détails dans le Chapitre 3).

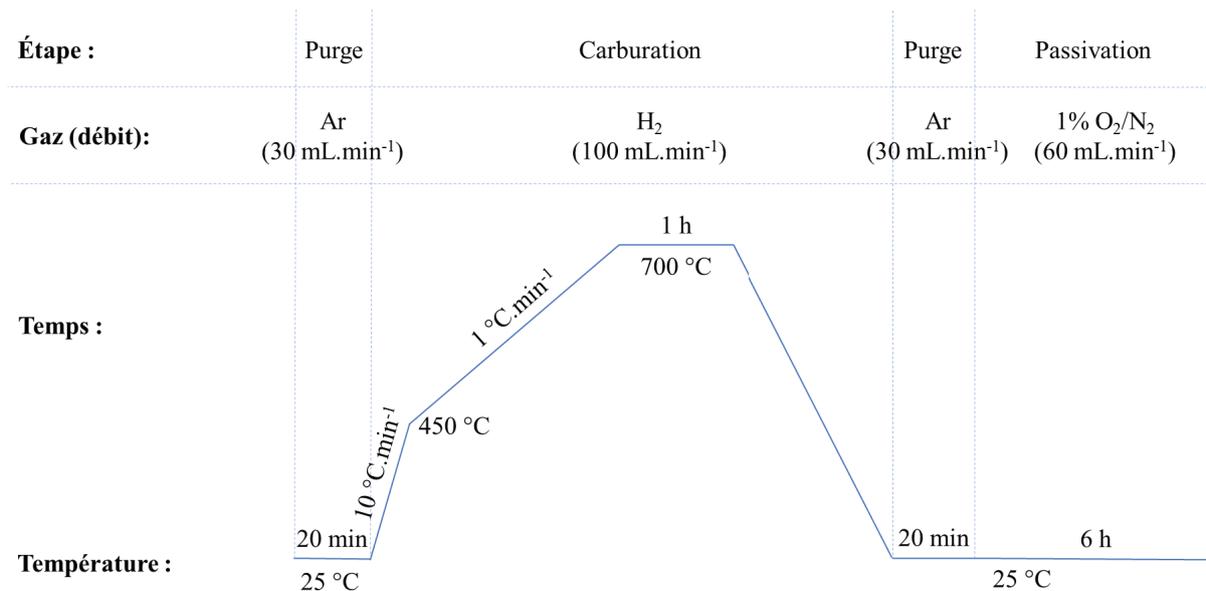


Figure 2.2 : Etapes de la carburation de Ni-W_xC/AC

Lorsque le support est ZrO₂, le même protocole est appliqué avec 0,770 g de nitrate de nickel(II) et 1,285 g d'hydrate de (para)tungstate d'ammonium dans 120 mL d'eau. La poudre récupérée après imprégnation est broyée avant d'être introduite dans la cellule et la température finale de carburation est élevée à 800 °C sous un flux 25% CH₄/75% H₂. Pour 5%Ru-30%W_xC/AC, le même protocole est appliqué avec 0,515 g de nitrosylnitrate de ruthénium(III) et 1,300 g d'hydrate de (para)tungstate d'ammonium dans 100 mL d'eau (la température de carburation peut varier entre 700 et 800 °C, voir Chapitre 3). Enfin, de toutes les synthèses environ 150 mg d'échantillon sont récupérés pour chaque technique d'analyse (DRX, ICP, BET et autres si nécessaire).

2.2.2. Préparation de W_xC/AC

Une solution aqueuse de 120 mL contenant 1,20 g (30%W_xC/AC) d'hydrate de (para)tungstate d'ammonium (2,75 g pour 50%W_xC/AC) est préparée, la dissolution s'effectue dans un bac à ultrasons pendant 1 h à 45 °C. La solution est ajoutée dans un ballon contenant 2 g de charbon actif. Le mélange est agité à température ambiante durant 4 h puis l'eau est évacuée à l'évaporateur rotatif (à 60 °C jusqu'à 200 mbar puis à 70 °C jusqu'à 100 mbar). Le résidu est ensuite séché à l'étuve sous azote à 80 °C durant la nuit. La poudre récupérée est transférée dans une cellule en quartz pour carburation et le programme de carburation présenté sur la Figure 2.3 est appliqué. Pour former W₂C la carburation a lieu sous flux d'H₂ et pour former WC elle a lieu sous un flux 25% CH₄/75% H₂.

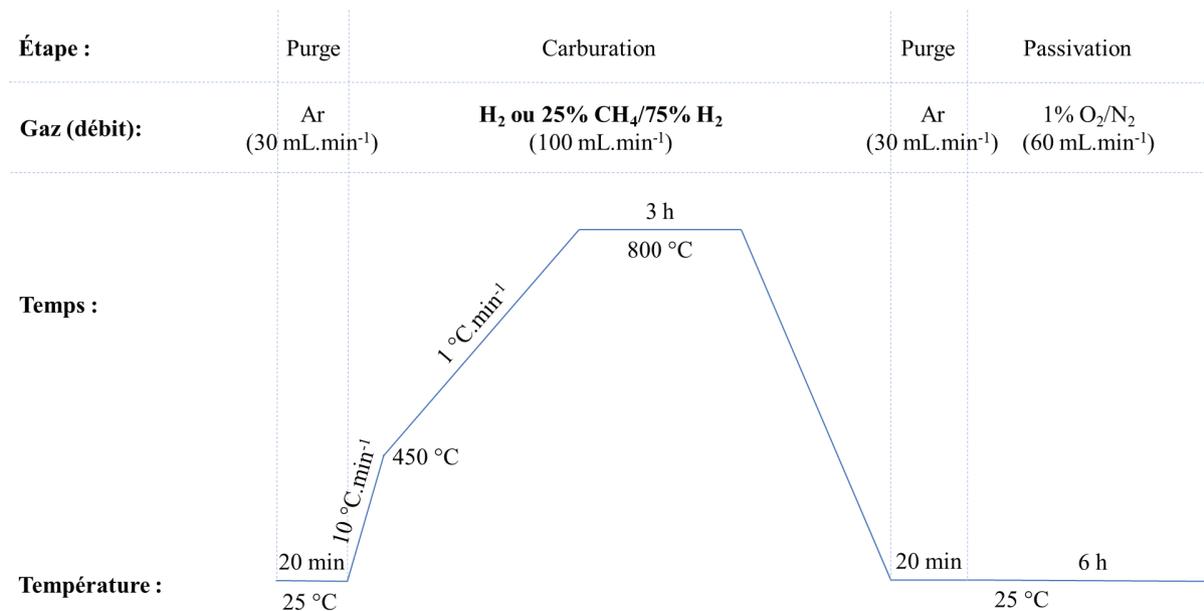


Figure 2.3 : Etapes de la carburation de W_xC/AC

2.2.3. Préparation de 5%Ni/AC

0,53 g de nitrate de nickel(II) hexahydraté, 2 g de charbon actif et 80 mL d'eau sont ajoutés dans un ballon. Le mélange est agité à température ambiante durant 4 h puis l'eau évacuée à l'évaporateur rotatif (à 60 °C jusqu'à 200 mbar puis à 70 °C jusqu'à 100 mbar). Le résidu est ensuite séché à l'étuve sous azote à 80 °C durant la nuit. La poudre récupérée (2,3 g) est introduite dans une cellule en quartz pour réduction et le programme de réduction suivant est appliqué :

- la cellule est purgée avec un flux d'argon à 30 mL.min⁻¹, à température ambiante et durant 20 min.
- la réduction est effectuée sous un flux d'H₂ à 100 mL.min⁻¹, une montée en température de 2 °C.min⁻¹ jusqu'à 450 °C et la température est maintenue durant 2 h. Puis le système est refroidi durant la nuit jusqu'à température ambiante.
- la cellule est de nouveau purgée avec un flux d'argon à 30 mL.min⁻¹, à température ambiante et durant 20 min.
- le matériau est passivé sous un flux de mélange 1% O₂ /99% N₂ à 60 mL.min⁻¹ pendant 6 h.

2.2.4. Préparation par imprégnations successives

La quantité nécessaire de nitrate de nickel(II) hexahydraté (Tableau 2.4) est ajouté dans un ballon contenant 2 g de W_xC/AC et 80 mL d'eau. Le mélange est agité à température ambiante

durant 4 h puis l'eau évacuée à l'évaporateur rotatif (à 60 °C jusqu'à 200 mbar puis à 70 °C jusqu'à 100 mbar). Le résidu est ensuite séché à l'étuve sous azote à 80 °C durant la nuit. La poudre récupérée (2,4 g) est introduite dans une cellule en quartz pour carburation et les mêmes programmes de réduction et de passivation appliqués pour la préparation 5%Ni/AC sont appliqués.

Tableau 2.4 : Masses des précurseurs utilisés

Composition	Nitrate de Ni (g)
2%Ni-(30%W _x C/AC)	0,215
5%Ni-(30%W _x C/AC)	0,530
10%Ni-(50%W _x C/AC)	1,150

2.2.5. Méthode de préparation de WC massique et de 15%Ni/WC

Pour former les carbures de tungstène massiques^[2], environ 10 g de précurseur hydrate de (para)tungstate d'ammonium sont calcinés sous flux d'air à 400 °C à 5 °C.min⁻¹ pendant 3 h. Ensuite le WO₃ formé (4,1 g) est carburé sous un flux d'un mélange 20% CH₄/80% H₂ (60 mL.min⁻¹) à 800 °C (0.5 °C min⁻¹) pendant 2 h puis laissé à refroidir sous H₂ (60 mL.min⁻¹). Après retour à température ambiante, le solide est purgé à l'azote (60 mL.min⁻¹) et passivé (60 mL.min⁻¹) pendant 4 h. Il est ensuite imprégné par 0,44 g de nitrate de nickel(II) hexahydraté dans un ballon contenant 0,5 g de WC. Le mélange est agité à température ambiante durant 4 h puis l'eau évacuée à l'évaporateur rotatif (à 60 °C jusqu'à 200 mbar puis à 70 °C jusqu'à 100 mbar). Le résidu est ensuite séché à l'étuve sous azote à 80 °C durant la nuit. La poudre récupérée est transférée dans une cellule en quartz et les mêmes programmes de réduction et de passivation appliqués pour la préparation 5%Ni/AC sont appliqués.

2.3. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs ont été caractérisées par diverses techniques analytiques. Cette partie détaillera pour chaque technique, l'information recherchée, le principe sur laquelle elle repose, le modèle de l'appareil utilisé (et de ses composants) et les programmes spécifiques appliqués. Les 6 techniques utilisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES), l'analyse élémentaire, l'isotherme de physisorption d'azote, la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS) et la microscopie électronique en transmission (MET).

2.3.1. Diffraction des rayons X

La DRX permet de dévoiler la structure cristalline du matériau. Ainsi, plusieurs informations peuvent être obtenues comme l'identification et quantification des principales phases, le calcul de la taille moyenne de cristallites et des paramètres de maille.

La technique consiste à irradier le matériau avec un faisceau de rayons X de longueur d'onde avec un angle θ connu. En mesurant les angles 2θ et les intensités de chaque faisceau diffracté il est possible de remonter aux plans cristallographiques, suivant la loi de Bragg :

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin\theta$$

avec n : l'ordre de diffraction des raies, λ : la longueur d'onde des rayons X, d : la distance inter-réticulaire (l'espace entre 2 plans cristallographiques) et θ : l'angle de diffraction.

Les analyses standards à température ambiante sont réalisées avec un appareil D8-Advance BRUKER avec un détecteur LynxEye. La source de rayonnement est une anticathode de Cu ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) et un filtre au Ni qui élimine la ligne $K\beta$ de l'anticathode.

Les diffractogrammes sont obtenus avec un pas de détecteur de 0,5 secondes sur une plage de mesure de 2θ comprise entre 4° et 80° . Les phases sont identifiées grâce à des bases de données PDF-4+ de l'ICSD et de l'ICDD. Ces données sont traitées sur les logiciels DIFFRAC EVA et TOPAS.

La taille moyenne des cristallites est calculée grâce à l'équation de Debye-Scherrer :

$$d = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta}$$

avec d : la taille moyenne des cristallites, k : la constante de Scherrer (0,89 pour les cristaux sphériques) et β : la largeur à mi-hauteur du signal.

La méthode Rietveld peut aussi être utilisée. Cette méthode repose sur un principe de simulation d'un diffractogramme à partir de modèle cristallographique connu puis les paramètres de maille sont ajustés pour s'approcher du diffractogramme initial. Cela permet de réaliser une analyse semi-quantitative pour déterminer les pourcentages entre les phases de W dans le matériau. Les valeurs obtenues à partir de cette méthode présente une incertitude de donnés des valeurs avec une erreur de $\pm 5\%$ en valeur absolue.

Il est possible de calculer la composition des alliages grâce aux paramètres de mailles en utilisant la loi de Vegard. Juškėnas *et. al* ont proposé une simplification de la loi pour le système NiW^[3], ce qui permet d'estimer la composition de l'alliage suivant la formule :

$$X_W = -7,5208 + 2,13429 \times a_{Ni-W}$$

avec : X_W : la fraction atomique de W et a_{Ni-W} : le paramètre de maille l'alliage NiW.

Une analyse par DRX *in-situ* de la préparation d'un catalyseur est aussi possible. Cela a permis de suivre la carburation du matériau dans des conditions proches de sa synthèse (température et flux gazeux).

Un même modèle d'appareil BRUKER D8-Advance est utilisé avec des spécifications techniques similaires. En complément le système est équipé d'une chambre à réaction Anton Paar XRK900.

Les diffractogrammes sont obtenus avec un pas de détecteur de 2 secondes sur une plage de mesures de 2θ comprises entre 20° et 80° . 0,3 g du catalyseur 5%Ni-30%W/AC après imprégnation est introduit dans la chambre à réaction puis un flux d'hydrogène à $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et le programme de température représenté sur la Figure 2.3 est appliqué. Au total 8 différentes analyses ont été réalisées et la durée de chacune est de 1 h 43 min.

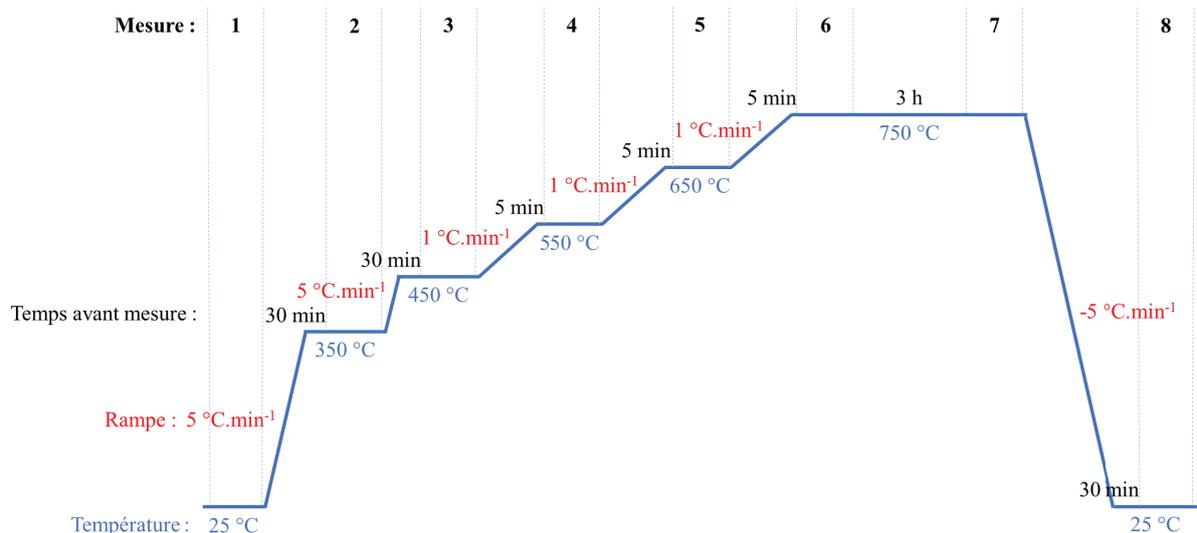


Figure 2.4 : Etapes de carburation durant l'analyse de la DRX *in-situ*

2.3.2. Spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif

L'ICP-OES est utilisée pour déterminer la teneur exacte en métaux des catalyseurs. Les solutions post-réactionnelles sont également analysées pour déterminer leurs concentrations en métaux et ainsi déduire le taux de lixiviation des catalyseurs.

Les catalyseurs (entre 10 et 50 mg) sont mis en solution par attaque en bombe HNO₃ et HF puis H₂SO₄ à l'étuve à 100 °C pendant une nuit. Le dosage a été réalisé dans un appareil ACTIVA de Horiba Jobin Yvon dans la première partie de la thèse puis il a été remplacé par un Agilent 5800. Puis la solution est vaporisée et ionisée en l'injectant dans un plasma d'argon où des températures extrêmes sont atteintes. Le principe repose sur l'émission de photons des électrons des atomes excités lors de leur retour à l'état fondamental. Chaque élément a une énergie caractéristique et une intensité proportionnelle au nombre de photons émis qui est détectée par spectromètre d'émission optique. L'incertitude des quantités de métaux mesurées est de 0,1%.

La lixiviation du métal des catalyseurs est déterminée par le calcul suivant :

$$Lixiviation (\%) = \frac{m_{\text{métal}}^{\text{final}}}{m_{\text{métal}}^{\text{initial}}} \times 100$$

Avec $m_{\text{métal}}^{\text{final}}$ la masse du métal retrouvé en phase homogène après réaction et $m_{\text{métal}}^{\text{initial}}$ la masse du métal dans le catalyseur après sa synthèse.

2.3.3. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire CHNS permet de quantifier le carbone présent dans l'échantillon. Le principe repose sur la combustion de l'échantillon (environ 1 mg) en plusieurs gaz à des températures supérieures à 1000 °C. Ces gaz formés sont séparés sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse puis la quantité de dioxyde de carbone produite est mesurée par un détecteur à conductivité thermique. L'analyse est réalisée à l'aide d'un appareil Thermo Fischer Flash 2000.

2.3.4. Isothermes de physisorption d'azote

La surface spécifique du matériau, la répartition des volumes et la surface mésoporeuse sont déterminées par physisorption d'azote.

Les isothermes d'adsorptions puis de désorptions sont obtenues à la température de liquéfaction de N₂ (- 196 °C). Cela permet de déterminer l'aire de la surface du solide selon l'équation de Brunauer, Emmett and Teller (BET) :

$$\frac{P}{V \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C - 1}{V_m \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

avec : P la pression partielle, V : le volume adsorbé à P , P_0 : la pression de saturation à la température expérimentale, V_m : le volume adsorbé au niveau de la couverture de la monocouche et C : la constante.

Le volume d'azote adsorbé permet de déduire la surface spécifique. La méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH) et la méthode t-plot sont utilisées pour déterminer respectivement la distribution des mésopores et le volume des micropores.

Les échantillons (0,15 g) sont préalablement désorbés sous vide (0,0010 mmHg) durant 2 h à 250 °C avec une rampe de 5 °C.min⁻¹ dans un appareil de désorption Smart Vac Prep de Micromeritics. Ensuite l'analyse est réalisée sur un appareil ASAP 2020 de Micromeritics. Les incertitudes observées pour les S_{BET} sont de $\pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les matériaux supportés sur le charbon actif et de $\pm 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour ceux supportés sur la zircone.

2.3.5. Spectrométrie photoélectronique de rayons X

L'analyse de la surface a été effectuée par XPS. Elle permet de déterminer et de quantifier les espèces présentes en surface (< 10 nm de profondeur) ainsi que leurs degrés d'oxydation.

Le principe repose sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons grâce à la quantité d'électrons qui s'échappent sous l'irradiation du catalyseur par un faisceau de rayons X.

En traçant le nombre de photoélectrons émis en fonction de l'énergie de liaison un spectre XPS est obtenu. L'énergie cinétique de l'électron dépend de l'énergie du photon et de l'énergie de liaison de l'électron d'après cette la formule :

$$KE = h\nu - BE$$

avec KE : l'énergie cinétique, $h\nu$: l'énergie du photon et BE l'énergie de liaison.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre KRATOS Axis-Ultra, couplé à un détecteur type DLD, avec une source monochromatique Al K α = 1486,6 eV. Le signal de

référence utilisé pour l'analyse des carbures de tungstène est le C 1s à 284,5 eV et les traitements des données ont été réalisés sur le logiciel Vision Kratos.

Le système permet aussi de réaliser l'analyse de catalyseurs non passivés sous atmosphère contrôlée. Pour cela l'échantillon est transféré dans l'appareil à l'aide d'un sac à gants sous argon.

2.3.6. Microscopie électronique en transmission

La MET permet d'obtenir des informations à l'échelle atomique sur la structure, la taille et les dispersions des particules ainsi que la structure cristallographique des catalyseurs.

Le principe repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser les électrons sur le matériau très finement déposé. La détection de ces électrons suivant leur diffraction permet de former des images contrastées. Des informations supplémentaires sur la composition chimique et la dispersion peuvent être obtenues par la spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) et à perte d'énergie (EELS).

Les échantillons sont mis en suspension dans de l'éthanol puis ils sont déposés sur une grille de carbone. L'appareil utilisé est un microscope environnemental Titan ETEM G2 exploité en mode TEM et STEM (microscopie électronique en transmission à balayage). Pour les analyses EDX, il est équipé d'un analyseur X-max 80 mm² d'Oxford Instruments et les données sont exploitées à l'aide du logiciel AZtec. Il est aussi équipé d'une spectromètre imageur pour les pertes d'énergie des électrons Gif : Gatan filter Tridiem ER. Les données sont exploitées à l'aide du logiciel Gatan digital micrograph.

2.4. Caractérisation des propriétés acides des catalyseurs

Ces informations nous ont été fournies par 2 méthodes analytiques, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de l'état solide (RMN-MAS) et la désorption thermoprogrammée d'ammoniac (NH₃-TPD).

2.4.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide

L'adsorption de bases tels que la pyridine enrichie par ¹⁵N et l'oxyde de triéthylphosphine, permet de définir les types, les forces, la distribution et parfois la concentration des sites acides dans un catalyseur solide par RMN du solide.

Le principe repose sur la modification des déplacements chimiques des hétéroatomes de ces molécules suivant les différentes interactions créées entre le matériau et la molécule sonde. Cela permet de révéler les propriétés acides du matériau en se référant à des tables de données.

Le protocole opératoire de l'adsorption est entièrement réalisé sous atmosphère inerte ou sous vide. Ainsi, le catalyseur (0,70 g) est ajouté dans un ballon et il est désorbé sous une rampe à vide pendant 4 h à 180 °C puis il est laissé sous un flux d'azote. La molécule sonde (0,20 g) est solubilisée dans du dichlorométhane (5 mL) puis la solution est transférée dans le ballon contenant le catalyseur. Le mélange est agité durant 30 min. Ensuite le solvant est évaporé sous vide durant 2 h à 80 °C. Finalement il est transféré dans un pilulier sous flux d'argon pour être analysé. Une variante de ce protocole a été réalisée où les molécules sondes sont solubilisées dans l'eau mais l'entièreté de la solution n'est pas évaporée, laissant de cette manière le catalyseur sous forme humide, afin d'essayer de mimer un catalyseur dans une suspension aqueuse.

La RMN du solide est effectuée par un spectromètre AVANCE III 500WB avec une sonde de 4 mm triple H/X/Y et la technique magic angle spinning (MAS) est utilisée, dans les conditions répertoriées dans le Tableau 2.4. Les données sont traitées par le logiciel TOPSPIN, un lissage de 30 Hz, une transformée de Fourier et une correction de ligne de base sont effectués.

Tableau 2.5: Les paramètres expérimentaux utilisés en RMN-MAS

Noyau	³¹ P	¹⁵ N
Vitesse de rotation	10 KHz	10 KHz
Fréquence spectrale	202,41 MHz	50,68 MHz
Durée de pulse	3,25 μ s = $\pi/2$	4,5 μ s = $\pi/2$
Répétition	60 s	10 s
Largeur spectral	295 ppm	900 ppm
Nombre d'acquisition	100 scans	600 scans
Référence	H ₃ PO ₄	NO ₃ ⁻

2.4.2. La désorption thermoprogrammée d'ammoniac

Une deuxième méthode (cependant moins efficace pour la différenciation entre les différentes acidités) est la NH₃-TPD. La technique repose sur la mesure de la désorption de molécules ammoniac sur la surface du catalyseur par un détecteur à conductivité thermique. La force des sites peut être déterminée à partir de la température de désorption puisque les sites les

plus forts nécessitent plus d'énergie pour désorber la molécule sonde. La mesure des aires sous les signaux obtenus donne la quantité de NH_3 désorbée en fonction de la température et de cette manière la quantité de sites acides par unité de masse peut être obtenue.

Cette analyse a été réalisée par nos partenaires à l'UCCS de Lille.

Les étapes et les conditions d'analyse correspondant sont les suivantes :

- prétraitement sous He à 300 °C durant 60 min
- refroidissement jusqu'à 120 °C sous He
- adsorption de 10% NH_3 /90% He à 120 °C durant 30 min
- purge sous He pendant 2 h à 120° C
- mesure de NH_3 -TPD de 120 °C à 800 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹ sous He.

2.5. Transformation de lignocellulose

2.5.1. Protocole expérimental

2.5.1.1. Hydrogénolyse

Les réactions d'hydrogénolyse sont réalisées dans un réacteur fermé Parr en Hastelloy de 100 mL (Figure 2.5). Le système est équipé de vannes d'entrées et de sorties de gaz, d'un manomètre jaugé de 0 à 200 bar, d'un disque de rupture adapté, d'un agitateur mécanique, d'un thermocouple et d'un dispositif de chauffage.

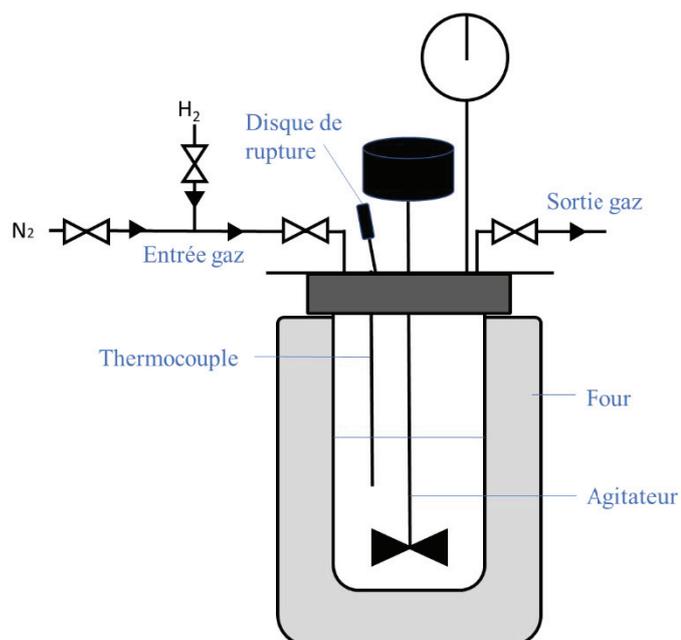


Figure 2.5 : Photo et schéma du réacteur fermé utilisé pour les réactions d'hydrogénolyse

Dans les conditions de références^[1], le réactif est séché à l'étuve sous azote à 80 °C la veille de la réaction. Puis 0,5 g est introduit dans l'autoclave avec 0,15 g de catalyseur et 50 mL d'eau. Le réacteur fermé est scellé puis le système est purgé 3 fois avec 30 bar d'argon et une dernière fois avec 60 bar d'hydrogène. Ensuite 60 bar d'hydrogène sont introduits et le système est mis sous agitation à 1000 tours par minute et chauffé jusqu'à 245°C (montée en température de 15 min). Lorsque 245 °C sont atteints, correspondant au t=0 de la réaction (à t=0 la pression est d'environ 90 bar), cette température est maintenue durant 1 h. À la fin de cette durée le chauffage est arrêté et le four est abaissé. Le réacteur est laissé à refroidir à l'air libre avec agitation durant 15 min puis l'agitation est coupée et l'autoclave est plongé dans un bain de glace (environ 1 h).

Les essais de recyclages des catalyseurs ont été réalisés en prélevant la solution aqueuse en fin de chaque cycle de réaction. Le catalyseur est ainsi laissé dans l'autoclave et seules de la cellulose et de l'eau sont ajoutées pour l'essai d'après.

Ainsi à la fin de chaque réaction, les phases aqueuses sont récupérées et filtrées sous vide (avec un filtre PVDF 50 µm). Le solide récupéré est séché et le filtrat est analysé par carbone organique total (TOC) puis par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). En complément la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) peut également être utilisée.

2.5.1.2. Amination

Les réactions d'amination sont réalisées dans un réacteur fermé similaire. L'autoclave utilisé à un volume total de 300 mL et il est équipé de contre-pales sur les côtés pour augmenter le contact gaz-liquide. Les conditions d'aminations sont différentes (quantités de réactifs, solvant, pression et température cible) mais le même protocole opératoire est appliqué. A la fin de chaque réaction, les phases aqueuses sont récupérées et filtrées sous vide (avec un filtre PVDF 50 µm). Le solide récupéré est séché et le filtrat est analysé par carbone organique total (TOC) puis par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

2.5.2. Analyse des produits

2.5.2.1. Carbone organique total

Le bilan carbone en solution est déterminé par la mesure de la quantité de carbone présente dans les solutions réactionnelles par la mesure de carbone organique total (TOC).

Le principe repose sur l'oxydation des tous les composés organiques présents dans la solution puis de la mesure de la quantité de dioxyde de carbone produite.

L'appareil utilisé est un Shimadzu TOC-V_{CSH} assemblé à un échantillonneur automatique ASI-V. La méthode employée est le NPOC (non-purgeable organic carbon).

Dans cette méthode, l'échantillon est tout d'abord acidifié par de l'acide chloridrique sous flux d'air pour éliminer les carbones inorganiques présents. Ensuite la solution est injectée dans un réacteur catalytique à 720 °C, sous air, avec un catalyseur Pt/Al₂O₃ pour oxyder les composés organiques en CO₂ qui quantifié par spectroscopie à infra-rouge.

Avant chaque série d'analyse l'étalonnage de l'appareil est vérifié avec une solution d'acide nicotinique de concentration connue (l'incertitude mesurée est inférieure à 5%) et entre chaque échantillon une purge est réalisée avec des solutions d'eau. Les échantillons sont dilués environ 10 fois pour atteindre des valeurs inférieures à la limite de saturation qui est de 500 ppm. Trois mesures de l'échantillon sont effectuées et moyennées.

2.5.2.2. Chromatographie en phase liquide à haute performance

Les rendements des produits obtenus par les réactions d'hydrogénolyse sont déterminés par analyse HPLC. Les manipulations ont été répétées plusieurs fois et des rendements reproductibles à ± 3% ont été obtenus.

Cette méthode permet la séparation des espèces présentes en solution. Les échantillons sont injectés par une phase mobile puis envoyés dans une colonne (phase stationnaire). Suivant l'affinité des différentes molécules présentes dans le mélange avec cette colonne, elles seront séparées et détectées par mesure différentielle de l'indice de réfraction.

Le système est composé de plusieurs appareils et caractéristiques :

- une pompe Shimadzu LC-20AD (émettant un débit de 0,5 mL.min⁻¹ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (0,05 M), la pression autogène du système est d'environ 60 bar
- un échantillonneur automatique Shimadzu SIL-20A HT (injection de 10 µL)
- un dégazeur Phenomenex Degasex DG-4400
- un four à colonne Shimadzu CTO-10AS VP (chauffé à 40 °C)
- une colonne ICsep ICE-CORAGEL-107H de 300 x 7,8 mm (constituée de PSDVB-SO₃H, elle repose sur le principe d'exclusion ionique pour séparer les sucres, les alcools et les acides)
- un détecteur par mesure d'indice de réfraction Shimadzu RID-10A.

Cette méthode permet de séparer efficacement l'ensemble des molécules mais pas des épimères. Une analyse de tous les produits susceptibles d'être formés a été réalisée avec des standards commerciaux. Ensuite pour pouvoir quantifier les produits identifiés, un étalonnage externe a été réalisé, suivant l'équation :

$$A = K \times C$$

avec : A : l'air du composé, K : coefficient de corrélation du composé et C : la concentration du composé.

Pour cela, 4 à 5 solutions de produits identifiés formés, à des concentrations différentes ont été analysées. Un exemple de chromatogramme d'un mélange de produits de réaction obtenu à partir de cellulose dans les conditions standards est représenté sur la Figure 2.6, ainsi que la droite d'étalonnage de l'un des produits, l'éthylène glycol.

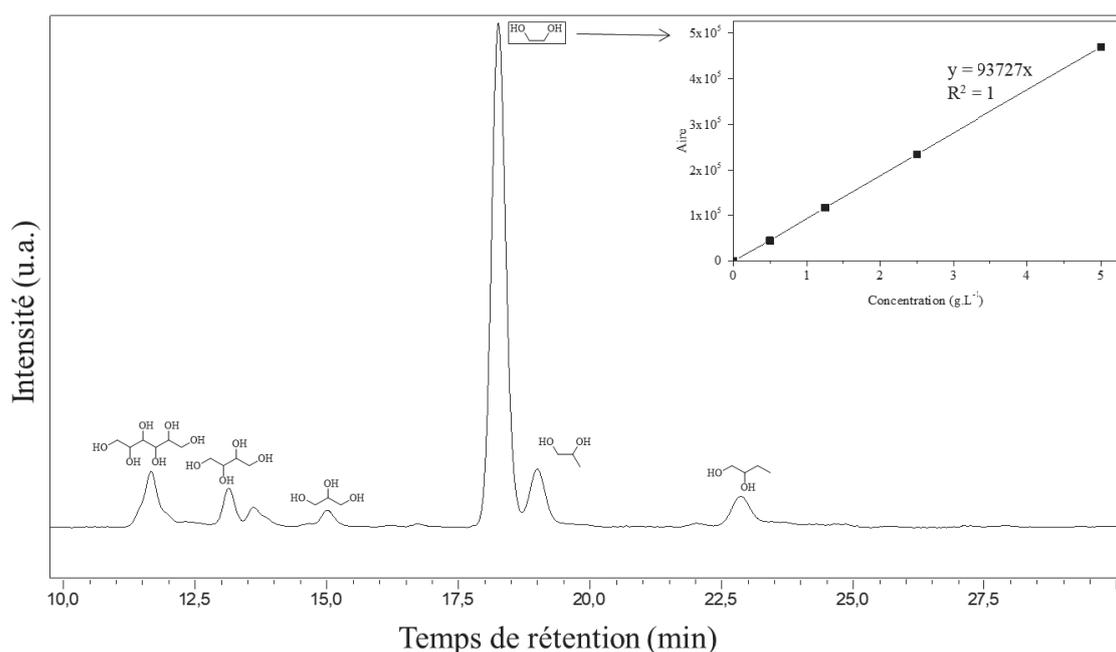


Figure 2.6 : Exemple de chromatogramme HPLC avec les molécules détectées et la droite d'étalonnage de l'éthylène glycol

2.5.2.3. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Des analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectroscopie de masse (MS) ont été utilisées pour identifier des produits inconnus en solution, notamment ceux issus de lignines.

Reprenant le principe de séparation de la méthode chromatographique précédente, ici le procédé se déroule en phase gazeuse. De ce fait les molécules sont vaporisées. Puis ils sont ionisés pour la détection de masse. Cela permet d'identifier des composés grâce leur rapport masse sur charge.

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Le programme de température de la GC est : 60 °C pendant 2 min, puis jusqu'à 150 °C (30 °C.min⁻¹), puis jusqu'à 200°C (2 °C.min⁻¹), puis 300°C (10 °C.min⁻¹) et maintient à 300°C pendant 2 min.

Les analyses ont été réalisées sur un appareil Shimadzu GC-MS-QP2010S équipé d'un passeur AOC-20i+ et d'une colonne Sulpelco SLB-5MS (5% phényle/95% diméthylpolysiloxane de dimension 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm).

2.5.2.4. Résonance magnétique nucléaire en phase liquide

Les rendements molaires des produits obtenus par amination sont déterminés par RMN en phase liquide du ¹³C.

La RMN permet d'étudier les noyaux ayant un moment magnétique car le principe repose sur la polarisation des noyaux et ensuite l'observation leur relaxation.

Les mesures ont été réalisées sur un Spectromètre BRUKER AVANCE HD équipé d'un aimant ASCEND 400 et d'une sonde BBFO de 5 mm. La séquence d'impulsion utilisée est le zgig (découplage à déclenchement inverse) et 6144 scans ont été enregistrés.

Les solutions sont analysées dans le DMSO-d₆ et le dioxane est utilisé comme étalon interne. De la même manière tous les produits présents dans la solution post-réactionnelle ont été étalonnés. Un exemple de spectre est illustré avec l'étalonnage du 2-aminopropan-1-ol avec sa courbe d'étalonnage sur la Figure 2.7.

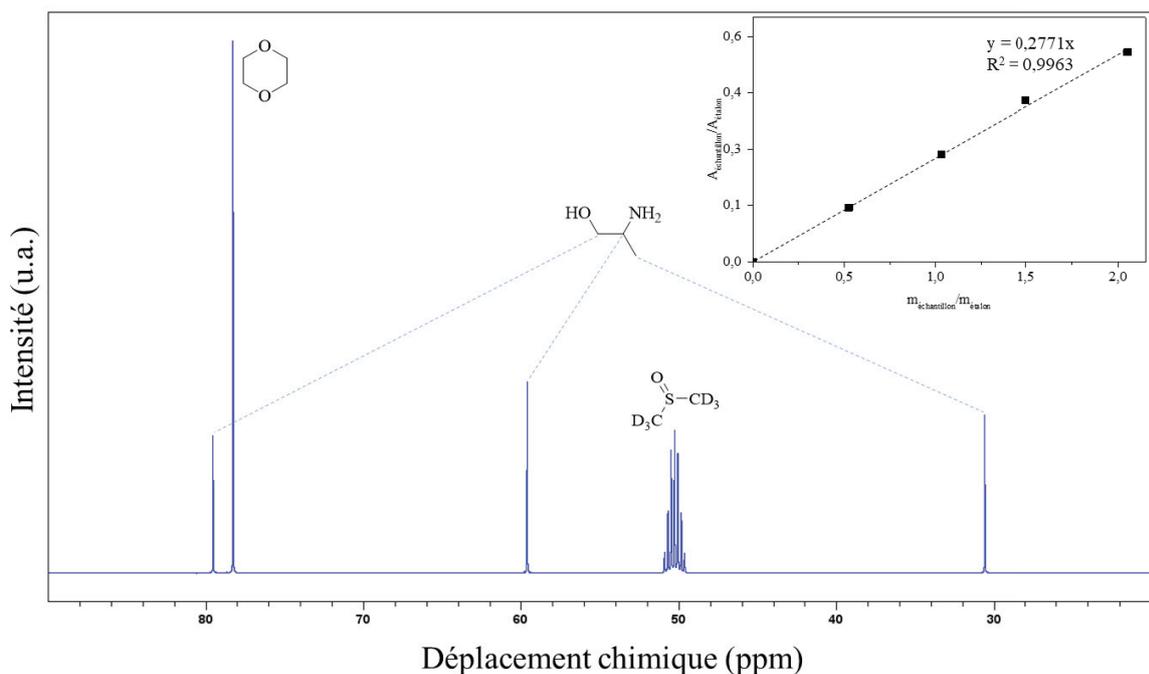


Figure 2.7 : Exemple de spectre RMN de l'alaninol et de sa courbe d'étalonnage

2.5.3. Expression des résultats

Le bilan massique correspond à un bilan carbone et est calculé par les valeurs obtenues par TOC, suivant la formule :

$$\text{Bilan C (\%)} = \frac{C_f}{C_i} \times 100$$

avec : C_f la concentration en carbone mesurée dans la solution après réaction et C_i la concentration théorique en carbone dans la solution de départ.

Le rendement molaire en carbone de chaque produit est déterminé par les valeurs déterminées par HPLC :

$$r (\%) = \frac{n_f^{\text{polyol}} \times nb_c^{\text{polyol}}}{n_i^{\text{substrat}} \times nb_c^{\text{substrat}}} \times 100$$

avec : n_f^{polyol} le nombre de mole du polyols dans le produit, et nb_c^{polyol} son nombre d'atome de carbone, n_i^{substrat} le nombre de mole du substrat et nb_c^{substrat} sont nombre d'atome de carbone (cellulose, hémicellulose ou la part des 2 dans la lignocellulose).

Le rendement molaire des produits aminés est déterminé par les valeurs obtenues par RMN ^{13}C :

$$r (\%) = \frac{n_f^{amine} \times nb_c^{amine}}{n_i^{substrat} \times nb_c^{substrat}} \times 100$$

avec : n_f^{amine} le nombre de mole du produits aminés dans le produit réactionnel et nb_c^{amine} son nombre d'atome de carbone, $n_i^{substrat}$ le nombre de mole du substrat et $nb_c^{substrat}$ son nombre d'atome de carbone.

2.6. Références bibliographiques

- [1] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang and J. G. Chen, Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8510–8513.
- [2] A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, M. E. Rivas, J. Alvarez, M. J. Pérez-Zurita and M. R. Goldwasser, Characterization of new Co and Ru on α -WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 259, 187–196.
- [3] R. Juskenas, I. Valsiunas, V. Pakstas, R. Giraitis, On the state of W in electrodeposited Ni–W alloys, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 2616-2620

CHAPITRE 3 :

Préparation et caractérisation des catalyseurs

3.1. Introduction

Ce chapitre décrit les préparations et les caractérisations des catalyseurs à base de nickel et de carbure de tungstène déposés sur du charbon actif. Les principales synthèses, réalisées par deux différentes méthodes d'imprégnation, seront présentées, avec en premier lieu la co-imprégnation des deux précurseurs métalliques de Ni et W, qui implique la formation de carbure W_xC en présence de Ni. Il en suivra une partie décrivant les sérieux problèmes rencontrés durant les synthèses de ces matériaux par cette méthode et cela nous mènera à la seconde méthode basée sur des imprégnations successives. Cette dernière implique une formation initiale du carbure W_xC suivie par ajout de Ni. Les structures principales obtenues et les catalyseurs seront étudiés en détails par comparaison avec la méthode précédente. Pour finir, d'autres supports seront étudiés. Le premier choix a porté sur la zircone, puis l'utilisation du carbure de tungstène lui-même en tant que support du second métal.

3.2. Présentation du support, le charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux et très adsorbant. Il est peu onéreux et peut être qualifié d'écologique, car d'origine végétale. Il est usuellement utilisé comme support dans notre laboratoire^[1] et dans la littérature en lien avec nos travaux^[2]. Pouvant aussi être source de carbone pour la formation de carbure^[3], nous avons été convaincus de son utilisation en tant que support pour cette étude.

Le charbon est « activé » après avoir subi plusieurs procédés qui vont maximiser sa porosité^[4]. Dans notre cas, le charbon actif nous est fourni par un industriel spécialisé dans ce domaine, *CalgonCarbon*. Notons ici que nous avons dû faire face à un changement de lot, après rachat de *CECA*, en cours de thèse. Cependant, nous avons réalisé des expériences de contrôle, à la fois de caractérisation et de réactivité catalytique qui ont montré des résultats identiques.

Le grade « L3S » présenté ici indique une origine végétale avec une micro et mésoporosité. Plus de précisions sont apportées par la réalisation de mesures de la surface spécifique par la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (S_{BET}) et d'isothermes de physisorption d'azote (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Caractérisations du charbon actif avant et après traitement dans les conditions de carburation

Charbon actif	Traitements	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	
		Total	Micropores	Total	Micropores
L3S	-	905	525	0,75	0,25
L3S	H ₂ , 700 °C, 1 h	910	530	0,75	0,25

Ces analyses ont aussi été réalisées dans les conditions de réduction appliquées d'ordinaire pour la formation des catalyseurs carbures, soit une réduction sous flux d'H₂ avec un débit de 100 mL.min⁻¹, à plus de 700 °C durant 1 h. Les résultats restent équivalents après ce traitement en termes de texture. La surface spécifique du support est supérieure à 900 m².g⁻¹ avec une proportion importante de micropores. Le volume total des pores est 0,73 cm³.g⁻¹ dont 0,26 cm³.g⁻¹ de micropores.

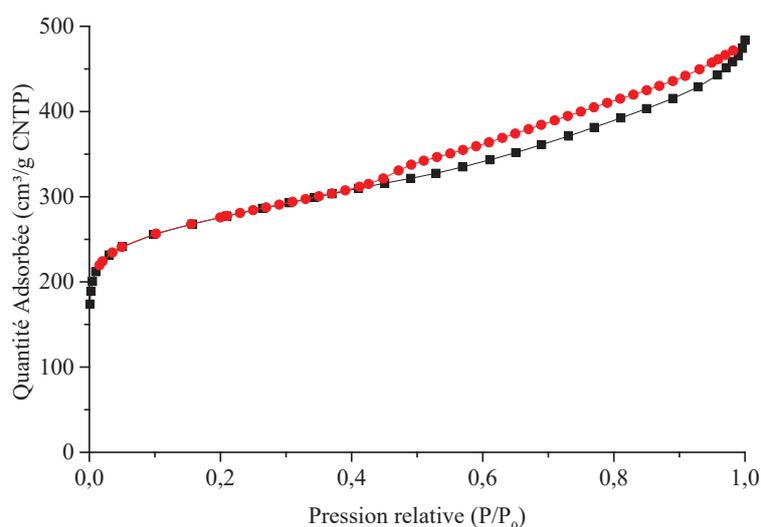


Figure 3.1 : Isotherme du charbon actif : adsorption (■) et désorption (●)

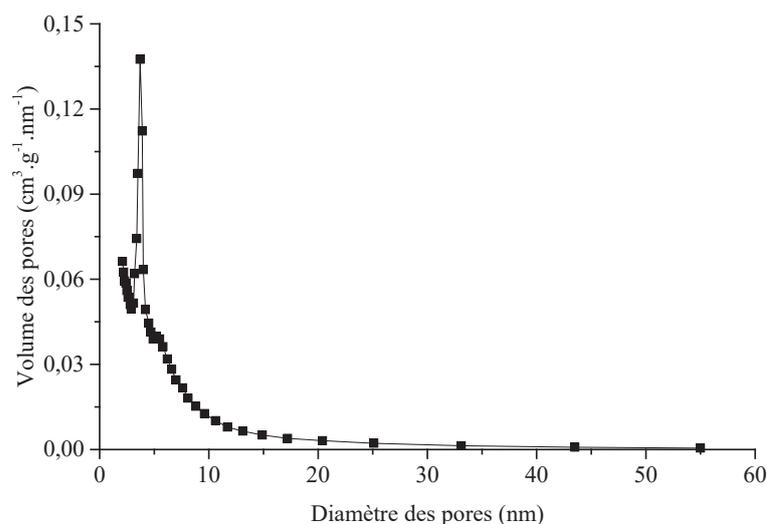


Figure 3.2 : Distribution de la taille de pores du charbon actif

Sur la Figure 3.1, les résultats d'isotherme d'adsorption et désorption de N₂ du charbon actif après réduction présentent une boucle d'hystérésis. Selon l'IUPAC, cette isotherme peut être classifiée de type IV^[5,6]. Les résultats liés à la distribution de la taille des pores sont affichés sur la Figure 3.2. Les pores semblent être principalement sous forme de fentes. Ces résultats confirment la mésoporosité attendue du support avec un grand volume adsorbé^[7,8]. Les dimensions de ces pores varient entre 2 et 10 nm (Figure 3.2). De plus, une adsorption assez importante en dessous de P/P₀ = 0,1 (Figure 3.1) montre aussi la présence de micropores (pores inférieurs à 2 nm) mais que nous n'avons pas caractérisés ici.

L'analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) (Figure 3.3) montre que le support est amorphe malgré la présence de deux signaux larges à 2θ = 23° et 43°. La « neutralité » catalytique de ce charbon a été vérifiée par une réaction avec la cellulose dans des conditions telles que décrites dans le Chapitre 4 et aucune conversion n'a été observée.

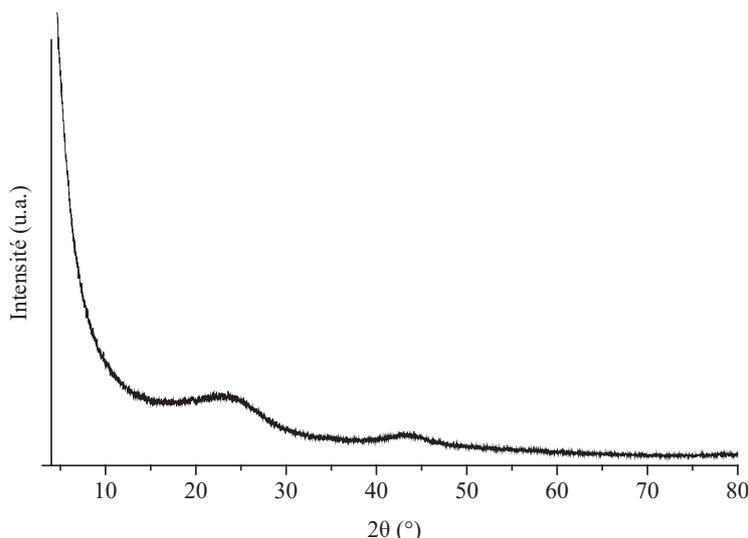


Figure 3.3 : Diffractogramme DRX du charbon actif après traitement dans les conditions de carburation

3.3. Synthèse des catalyseurs par la méthode de co-imprégnation

Nous avons débuté nos travaux par la synthèse des catalyseurs par co-imprégnation. Dans cette méthode, les métaux ont été imprégnés sur le support en une seule étape puis traités ensemble sous hydrogène pour les étapes de carburation de W, et de réduction de Ni (Chapitre 2). L'imprégnation de Ni et de W sur le support a été réalisée en solution aqueuse agitée durant 4 h à température ambiante. Pour cela les précurseurs métalliques suivants ont été utilisés : le nitrate de nickel(II) hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et l'hydrate de paratungstate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Habituellement dans la littérature c'est l'hydrate de métatungstate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) qui est utilisé pour la synthèse des $\text{W}_2\text{C-Ni/AC}$ employés pour la transformation de la cellulose et hémicellulose^[9,10]; notre choix s'est porté sur un précurseur similaire qui était disponible au laboratoire, même s'il présente une solubilité plus faible dans l'eau. Après agitation, évaporation puis séchage, le solide obtenu est traité sous un flux de H_2 à $700\text{ }^\circ\text{C}$. La lente montée en température de $1\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, permet la carburation de W et c'est le charbon actif qui sert de source de carbone. Cette haute température permet aussi d'éliminer les sels de précurseurs (sous forme de nitrate et d'ammoniaque). Enfin, après refroidissement, le catalyseur est passivé durant 6 h sous flux d'un mélange 1% O_2 / 99% N_2 de $60\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette légère oxydation de la surface procure une certaine stabilité à l'air^[11]. Sauf indication contraire, ces conditions seront les conditions standards.

Les catalyseurs sont annotés de la manière suivante : $y\% \text{Ni-z}\% \text{W}_x\text{C/AC}$ avec $x = 1$ ou 2 , y et z représentent respectivement les pourcentages massiques attendus de Ni et de W, AC désignant le charbon actif. Lorsque $x = 2$, cela correspond à l'hémicarbone de tungstène W_2C et lorsque $x = 1$, au carbure de tungstène WC. Ces deux carbures ont aussi chacun une phase

cristallographique prédominante : β -W₂C (hexagonal compact, P-3m1) et α -WC (hexagonal, P-6m2). Les paramètres de ces différentes phases seront rapportés dans la partie 3.3.1.1. Notons dès à présent qu'après des études sur l'influence des charges métalliques sur la réactivité de la cellulose en glycols (Chapitre 4), 5%Ni-30%W₂C/AC a été choisi comme catalyseur de référence.

Les différentes études menées sur la caractérisation des catalyseurs seront présentées dans cette partie, à commencer par la synthèse en fonction des charges métalliques en Ni puis en W et leurs suivis par DRX, S_{BET} et isothermes de physisorption d'azote. Ceci permettra de connaître l'effet des charges métalliques sur la synthèse. Puis pour aller plus loin, des études par spectrométrie photoélectronique de rayons X (XPS) et microscopie électronique en transmission (MET) seront présentées.

3.3.1. Influence des charges en métaux, avec analyses élémentaire, texturale et structurale

3.3.1.1. Charge en Ni

Pour étudier l'influence de Ni dans les préparations, une série de 4 catalyseurs avec des teneurs en Ni différentes a été synthétisée. La charge en W est maintenue à environ 30% alors que celle en Ni est modulée pour obtenir environ 0, 2, 5 et 10%. La quantité des métaux est exprimée en pourcentage massique par rapport à la masse totale du matériau. Notons que pour l'échantillon à 0% de Ni, la température de traitement a été de 800 °C au lieu de 700 °C. En effet, les données de la littérature (Chapitre 1) ainsi que nos observations indiquent qu'en présence de Ni, une température inférieure peut être utilisée car celui-ci favorise la carburation.

Les résultats obtenus par spectroscopie d'émission de plasma à couplage inductif (ICP-OES) dévoilent la teneur exacte des métaux (Tableau 3.2). Comme attendu en cas d'imprégnation et évaporation, les teneurs du catalyseur 30%W_xC/AC sont très proches des valeurs théoriques. Cependant, cela n'a pas été le cas pour les autres catalyseurs (valeurs non présentées). En effet, comme nous le détaillerons plus loin (section 3.3.3), beaucoup de problèmes ont été rencontrés durant les synthèses de ces catalyseurs par co-imprégnation. Par conséquent les quantités initiales de précurseurs ont été ajustées afin d'obtenir des charges métalliques proches des valeurs souhaitées au départ (qui correspondent aux valeurs des « compositions théoriques finales » dans les Tableaux). Ainsi une comparaison plus correcte entre les catalyseurs a pu être réalisée.

Tableau 3.2 : Caractérisations des catalyseurs par ICP-OES, S_{BET} et isotherme de physisorption d'azote

Composition théorique finale	Ni (%pds)	W (%pds)	Surface ($m^2.g^{-1}$)	
			Total	Micropores
30%W _x C/AC	0	30,5	615	325
2%Ni-30%W _x C/AC	2,4	32,5	630	310
5%Ni-30%W ₂ C/AC	5,1	30,0	595	305
10%Ni-30%W _x C/AC	10,4	33,6	400	140

La surface spécifique initiale du support est d'environ $910 m^2.g^{-1}$, il est donc observé une diminution assez conséquente après l'imprégnation et carburation du W ($614 m^2.g^{-1}$). Ensuite la surface ne varie pas significativement (avec les préparations impliquant 2 et 5% Ni (entre 629 et $594 m^2.g^{-1}$). Le catalyseur est très chargé en W et c'est un élément plus stérique que le Ni, donc ce dernier a moins d'impact sur la variation de la surface spécifique. Mais avec des charges allant jusqu'à 10% en Ni la surface spécifique se voit tout de même diminuer ($403 m^2.g^{-1}$). C'est ce que soulignent plusieurs études sur l'imprégnation et l'augmentation de la quantité de Ni faisant diminuer la surface spécifique du matériau supporté sur du charbon actif^[12,13], notamment par du frittage. Une autre explication possible est la présence de Ni qui à ce niveau de température impacte le support carboné en le réduisant, impliquant un effondrement de la structure et une perte de surface spécifique apparente du catalyseur^[12].

La caractérisation la plus utilisée en routine a été la DRX. Les comparatifs entre ces 4 diffractogrammes ont clairement permis d'observer l'effet de la présence de Ni sur la synthèse (Figure 3.4).

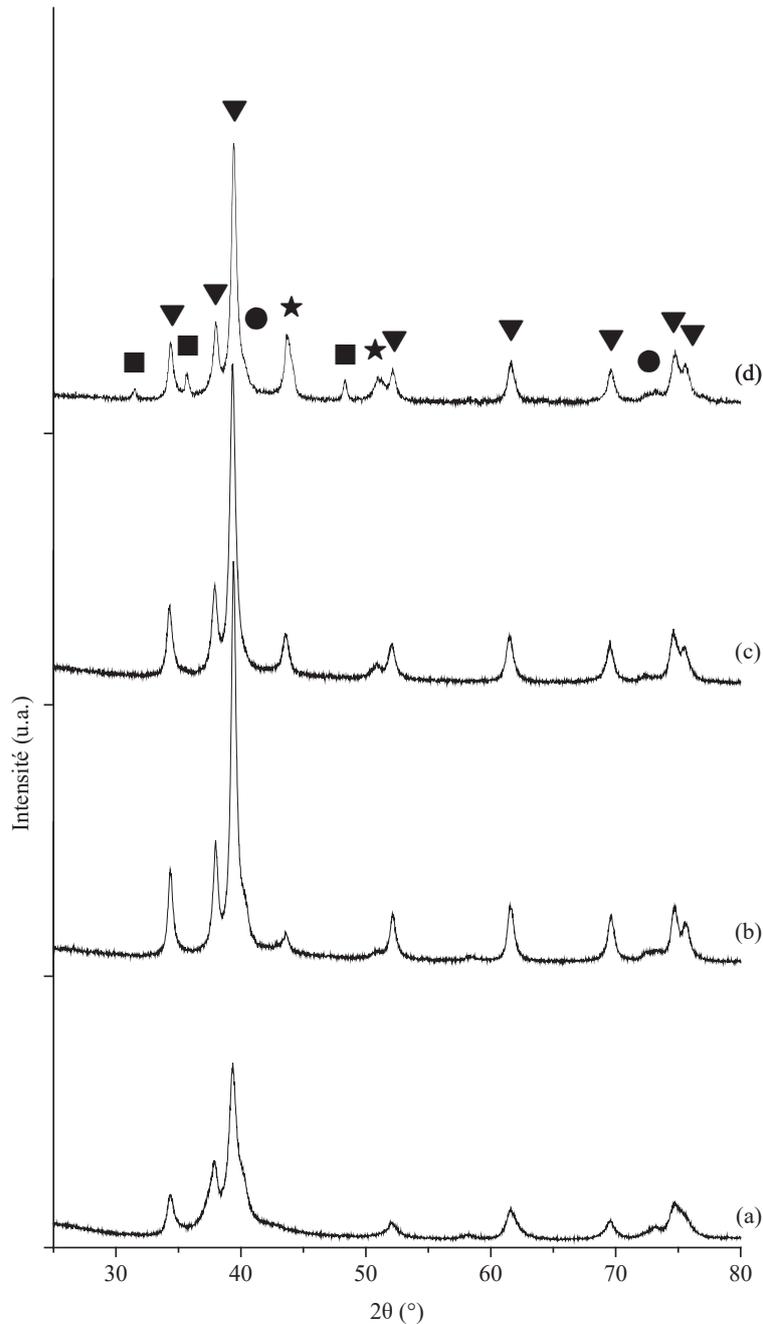


Figure 3.4 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs 30%W_xC/AC (a), 2%Ni-30%W_xC/AC (b), 5%Ni-30%W₂C/AC (c) et 10%Ni-30%W_xC/AC (d). Signaux observés : ● W ; ▼ W₂C ; ■ WC et ★ Ni₁₇W₃.

Le catalyseur (a) a été synthétisé sans Ni. Pour les raisons évoquées précédemment, la température de traitement pour ce solide est de 800 °C contrairement aux autres traités à 700 °C. Le diffractogramme est composé d'un signal majoritaire à $2\theta = 39^\circ$ (100% d'intensité relative, plan cristallin : (101)) et d'autres à 34° (25%, (100)), 38° (22%, (002)), 52° (17%, (102)), 62° (14%, (110)), 70° (14%, (103)), 75° (12%, (112)) et 76° (10%, (201)). Ces signaux correspondent à la phase W₂C (PDF 35-0776), cette phase est nommée hémicarbure de tungstène (ou carbure de di-tungstène). À $2\theta = 40^\circ$ (100% d'intensité relative, plan cristallin :

(110)), 58° (15%, (200)) et 73° (23%, (211)) (PDF 04-0806) sont observés les signaux caractéristiques de W métallique (W^0), ce qui indique qu'il reste du W non carburé sur le catalyseur. En présence de Ni, à partir de 2% (b), ces deux phases restent toujours visibles mais apparaît un pic à $2\theta = 44^\circ$ (100% d'intensité relative, plan cristallin : (111)) et 51° (43%, (200)) (PDF 65-4828) indiquant la présence de l'alliage $Ni_{17}W_3$. En continuant d'augmenter la proportion de Ni (c et d), le signal principal associé à cet alliage s'intensifie. Puis le signal de W métallique disparaît au profit de la phase carbure de tungstène, WC, signaux à $2\theta = 32^\circ$ (47% d'intensité relative, plan cristallin : (001)), 36° (100%, (100)) et 48° (83%, (101)) (PDF 51-0939).

Si l'on remonte sur le chemin réactionnel pour la formation de ces espèces, des intermédiaires oxydés (WO_2 et NiO) sont attendus, du fait de la composition des précurseurs métalliques. La disparition de ces espèces prouve un traitement sous H_2 (carburation et réduction) efficace à $700^\circ C$.

Pour comprendre davantage les changements que subit le W, les données DRX précédentes et la méthode Rietveld ont permis la quantification des phases (W, W_2C et WC) de chaque catalyseur. Les résultats sont représentés par des histogrammes en fonction du taux de Ni (Figure 3.5). Il faut toutefois préciser que ces résultats sont semi-quantitatifs. En conséquence on retiendra plutôt leur caractère informatif et qualitatif. Les données vont néanmoins permettre de dégager une tendance sur la composition du matériau, pour essayer de la relier ensuite à son activité catalytique.

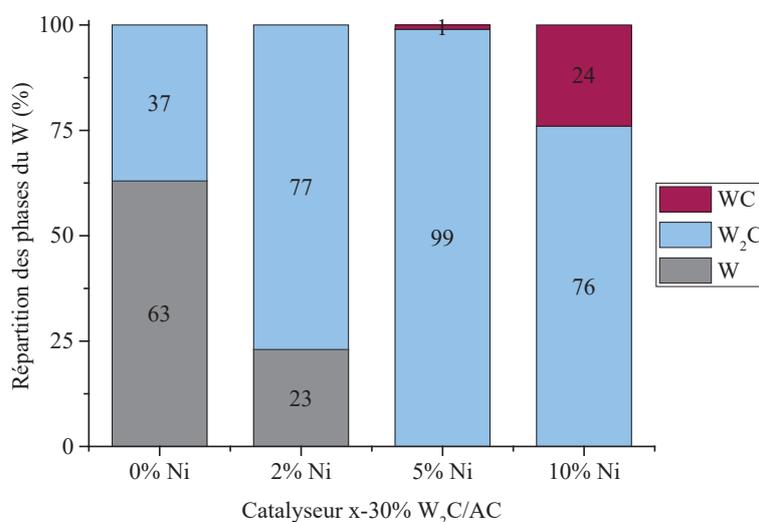


Figure 3.5 : Répartition des phases de W en fonction de la charge en Ni

Ces résultats mettent bien en valeur les observations faites sur les diffractogrammes DRX. En effet le carbure de W sans Ni présente un mélange de phases W et W₂C. La présence de Ni durant la synthèse améliore la carburation de W en W₂C. Puis l'augmentation graduelle du rapport Ni/W permet d'obtenir WC, la phase finale de ce carbure.

Les étapes de formation du carbure à partir du précurseur sont les suivantes : le paratungstate d'ammonium se décompose en oxyde de tungstène WO_x (dès 400 °C) puis il est réduit en W métallique^[14]. Ensuite le carbone s'insère progressivement dans le réseau de W métallique pour former W₂C puis WC^[15].

Ces observations sont conformes aux études de la littérature^[16], il est apparent que Ni a un effet assez conséquent sur la synthèse en favorisant la carburation. En effet Ni est un bon métal réducteur et grâce à son pouvoir de dissociation de l'hydrogène il permet d'accélérer la réaction.

Tableau 3.3 : Informations sur la cristallographie des différentes espèces de W

Formule chimique	Système cristallin	Groupe d'espace	Données cristallographiques	
W	Cubique	Im-3m (229)	a = 3,165 Å	
W ₂ C	Hexagonal	P-3m1 (164)	a = 2,997 Å	b = 4,728 Å
WC	Hexagonal	P-6m2(187)	a = 2,906 Å	b = 2,838 Å
Ni ₁₇ W ₃	Cubique	Fm-3m (225)	a = 3,5864 Å	

Les informations sur les différentes espèces de W présentes dans les catalyseurs ont été répertoriées (Tableau 3.3). Ensuite, toujours par DRX, les paramètres de mailles des 4 catalyseurs ont été déterminés (Tableau 3.4). D'après ces résultats, globalement les paramètres de mailles sont en accord avec les valeurs théoriques (à 10⁻² Å près) ce qui indique une carburation complète. Il est possible de calculer la composition des alliages grâce aux paramètres de mailles en utilisant la loi de Vegard spécifiquement adapté aux alliages Ni-W (Chapitre 2). Les résultats nous indiquent la présence d'un alliage avec une composition Ni₂₁W₃.

Tableau 3.4 : Paramètres de mailles en fonction de la teneur en Ni

Catalyseur	Paramètres de maille (Å)					
	Ni ₁₇ W ₃	W	W ₂ C		WC	
	a	a	a	c	a	c
30%W _x C/AC	-	3,164	3,007	4,735	-	-
2%Ni-30%W _x C/AC	3,593	3,161	3,008	4,735	-	-
5%Ni-30%W ₂ C/AC	3,591	-	3,010	4,738	2,904	2,841
10%Ni-30%W _x C/AC	3,585	-	3,010	4,734	2,905	2,839

De la même manière les tailles moyennes des différentes cristallites ont été calculées par l'équation de Scherrer et répertoriées dans le Tableau 3.5. Les cristallites de W métallique, obtenues dans des préparations sans Ni ou en faible quantité (2%) voient leur taille diminuer de moitié passant de 16 à 8 nm entre le catalyseur à 0% Ni et 2% Ni. Le W métallique est carburé en absence de Ni à une température de 800 °C (soit 100 °C de plus que les préparations avec Ni) pouvant donner lieu à plus de frittage des particules. Pour W₂C, présent dans toutes les préparations, la taille des cristallites augmente de 13 à 20 nm avec la hausse du taux de Ni. WC est observé à partir de 5% de Ni avec une taille de 29 nm, avec une quantité double de Ni la taille des cristallites augmente à 38 nm. Enfin l'alliage Ni₁₇W₃ est observé dans toutes les préparations qui contiennent du Ni, dont la présence de plus en plus importante génère un accroissement de sa taille de cristallites de 9 à 15 nm. En conclusion, assez logiquement la taille des cristallites augmente avec la température de préparation et la charge métallique. Et conformément à la littérature les tailles des cristallites de W₂C sont plus faibles que WC^[17,18].

Tableau 3.5 : Tailles des cristallites en fonction de la teneur en Ni

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)			
	Ni ₁₇ W ₃	W	W ₂ C	WC
30%W _x C/AC	-	16	13	-
2%Ni-30%W _x C/AC	9	8	18	-
5%Ni-30%W ₂ C/AC	13	-	19	29
10%Ni-30%W _x C/AC	15	-	20	38

3.3.1.2. Charge en tungstène

De la même manière, la variation de la charge en W a été étudiée. Cette fois-ci la charge en Ni a été maintenue à 5% et W a été chargé à 0, 15, 30 et 50%. Les valeurs sont exprimées en pourcentages massiques par rapport à la masse totale du matériau.

Les résultats dans le Tableau 3.6 montrent que l'imprégnation de Ni impacte peu la surface spécifique, dû à la température de traitement beaucoup plus douce (réduction à 450 °C). Mais comparé à l'étude précédente sur la variation de la charge en Ni, l'impact de l'ajout de tungstène (à 15, 30 ou 50%) sur la surface spécifique des matériaux semble beaucoup moins prononcé (avec une perte inférieure à 100 m².g⁻¹ entre 17 et 44% de W composant les matériaux).

Tableau 3.6 : Caractérisations des catalyseurs par ICP-OES, S_{BET} et isothermes de physiorption d'azote

Composition théorique	Ni (%pds)	W (%pds)	Surface (m ² .g ⁻¹)	
			Total	Micropores
5%Ni/AC	5,3	0	870	485
5%Ni-15%W _x C/AC	5,8	16,8	680	275
5%Ni-30%W ₂ C/AC	5,1	30,0	595	305
5%Ni-50%W _x C/AC	4,4	43,8	580	295

Sur les résultats DRX (Figure 3.6), le diffractogramme (a) représente Ni/AC, du Ni est observé à $2\theta = 44^\circ$ (superposé avec le signal du support) et à 51° . Un petit signal à $2\theta = 36^\circ$ suggère la présence de NiO. Le diffractogramme (b) représente le catalyseur avec le taux le plus faible en W (15%). Les 4 phases antérieurement observées (Ni₁₇W₃, W, W₂C et WC) y sont déjà présentes et le resteront quelle que soit la charge en W. Seule l'augmentation de l'intensité du signal de WC sera observée pour des taux en W supérieurs. Lorsque la teneur de W approche des 50% (d), W⁰ est observé, dû à la quantité importante de W, la carburation n'a pas été complète. Afin d'illustrer ces résultats, une nouvelle étude de quantification des phases (W, W₂C et WC) a été réalisée (Figure 3.7).

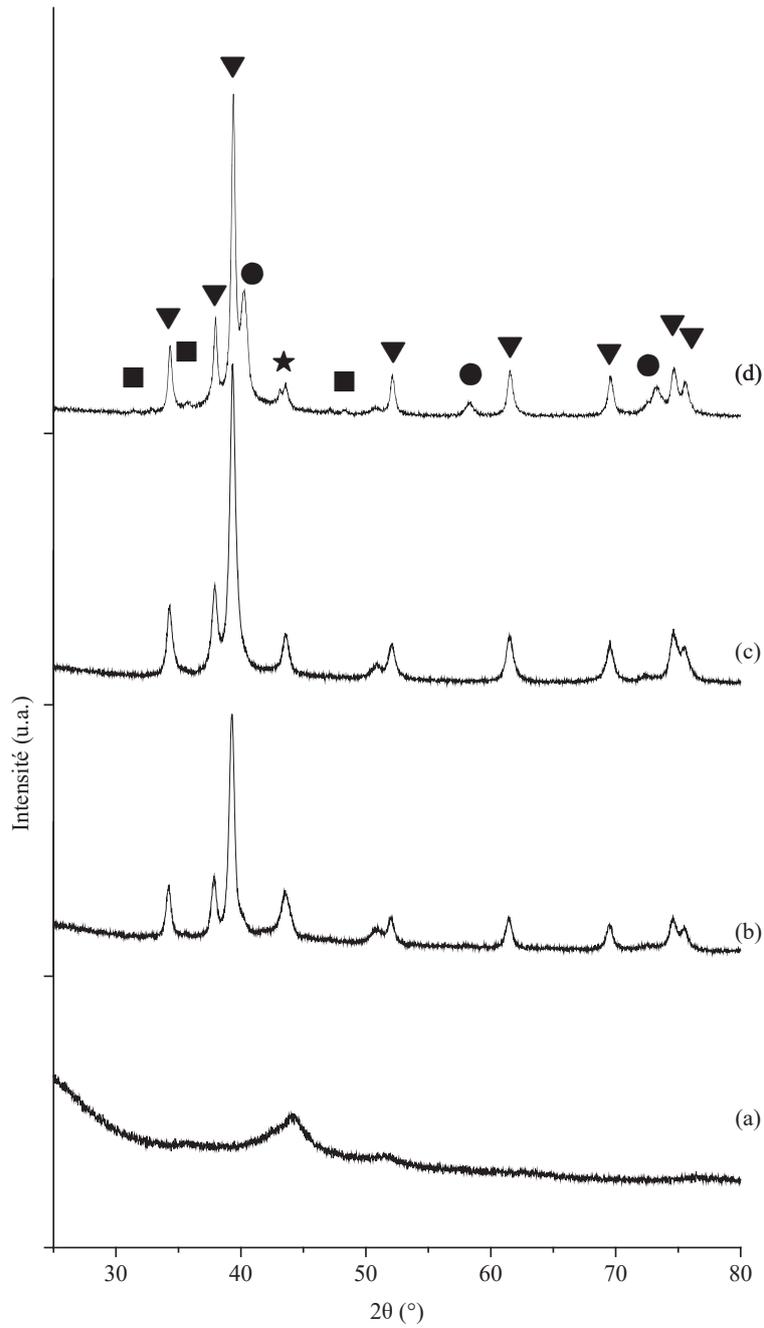


Figure 3.6 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs 5%Ni/AC (a), 5%Ni-15%W_xC/AC (b), 5%Ni-30%W₂C/AC (c) et 5%Ni-50%W_xC/AC (d). Signaux observés : ● W ; ▼ W₂C ; ■ WC et ★ Ni₁₇W₃.

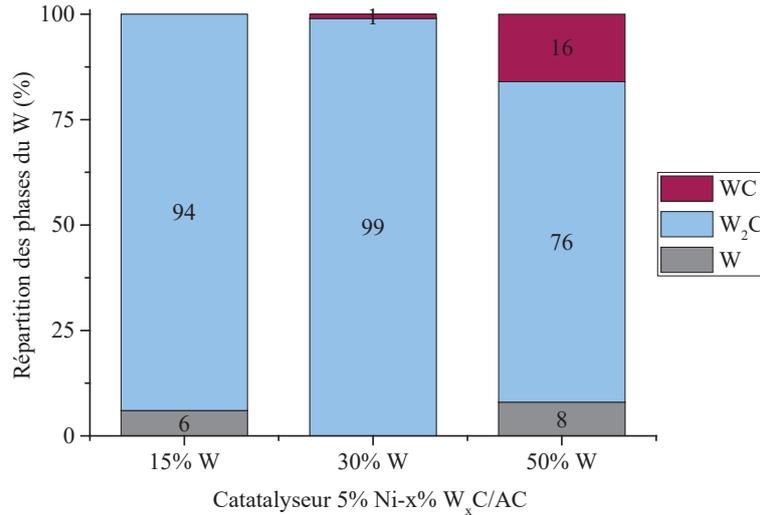


Figure 3.7 : Répartition des phases de W en fonction de la charge en W

Les Tableaux 3.7 et 3.8 présentent les tailles de cristallites et les paramètres de mailles des différentes espèces observées.

Le taux de W ne semble pas influencer la taille des cristallites de Ni₁₇W₃, fluctuant entre 11 à 13 nm. Pour W₂C elles augmentent en fonction de la teneur en W (de 14 et 21 nm lorsque %W augmente). Ces valeurs restent assez consistantes avec les résultats de la première série d'étude (Tableau 3.5).

Tableau 3.7 : Tailles des cristallites en fonction de la teneur en W

Catalyseur	Taille des cristallites (nm)			
	Ni ₁₇ W ₃	W	W ₂ C	WC
5%Ni/AC	-	-	-	-
5%Ni-15%W _x C/AC	12	-	14	-
5%Ni-30%W ₂ C/AC	13	-	19	29
5%Ni-50%W _x C/AC	11	19	21	31

D'une manière similaire à la première étude (Tableau 3.4), les paramètres de mailles sont consistants avec les valeurs théoriques. Cependant on peut observer une augmentation des paramètres de maille de l'alliage NiW liée à l'augmentation de la charge en W. Le paramètre c de WC augmente notablement en fonction de l'augmentation de la charge en W dans le catalyseur.

Tableau 3.8 : Paramètres de maille en fonction de la teneur en W

Catalyseur	Paramètres de maille (Å)					
	Ni ₁₇ W ₃	W	W ₂ C		WC	
	a	a	a	c	a	c
5%Ni/AC	-	-	-	-	-	-
5%Ni-15%W _x C/AC	3,579	-	3,008	4,731	-	-
5%Ni-30%W ₂ C/AC	3,591	-	3,010	4,738	2,904	2,841
5%Ni-50%W _x C/AC	3,597	3,158	3,007	4,734	2,895	2,876

Pour suivre la formation du catalyseur de plus près, une étude plus singulière par DRX *in situ* a été réalisée (Figure 3.8). À ce titre le catalyseur est réduit dans une chambre d'analyse chauffante sous un flux d'H₂ de 25 mL.min⁻¹ et des mesures ont été effectuées tous les 100 °C, de 350 °C à 750 °C (rampe de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 450 °C avec des paliers de 30 min puis une rampe de 1 °C.min⁻¹ avec des paliers de 5 min et un dernier palier de 3 h à 750 °C), avant refroidissement jusque température ambiante (à -5 °C.min⁻¹ suivi d'un palier de 30 min). Chaque diffractogramme permet de visualiser les espèces présentes aux températures indiquées.

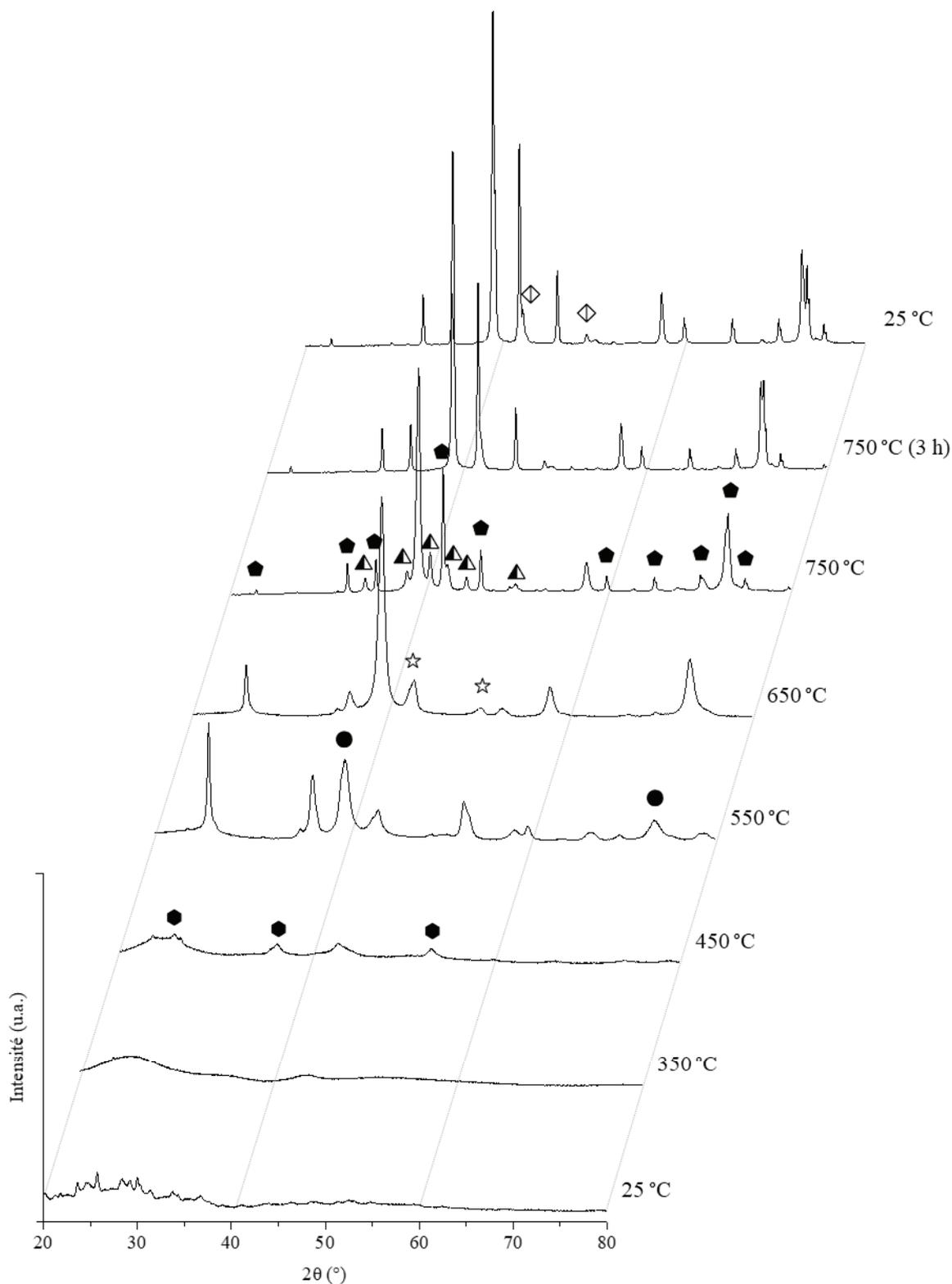


Figure 3.8 : Diffractogrammes obtenus par analyse DRX in situ du catalyseur 5%Ni-30%W_xC/AC. Signaux observés : ● W ; ☆ Ni ; ● WO₂ ; ◆ W₆Ni₆C ; ▲ W₄Ni₂C et ◇ Ni₁₇W₃.

À température ambiante et cela jusqu'à 350 °C seuls les sels sont observés. À partir de 450 °C WO₂ et Ni se forment et à 550 °C apparaissent W et Ni métalliques. Leurs signaux

s'intensifient jusqu'à 650 °C. À 750 °C, ils disparaissent pour laisser place à des signaux correspondant à 2 différents alliages : W_6Ni_6C (PDF 04-005-4044, signaux principaux : $2\theta = 33^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 43^\circ, 47^\circ, 61^\circ, 66^\circ, 71^\circ, 74^\circ$ et 75° , cubique) et W_4Ni_2C (PDF 04-005-4041, signaux principaux : $35^\circ, 39^\circ, 42^\circ, 46^\circ, 54^\circ$ et 71° , cubique). Après 3 h à cette température seul W_4Ni_2C disparaît et apparaît un alliage $Ni_{17}W_3$. Ces espèces restent visibles une fois le système refroidi. Ces résultats ne concordent pas avec ceux présentés précédemment. Ces divergences peuvent être expliquées par une amplification des interactions (réactives) entre les métaux et le carbone. Celle-ci est certainement due à la durée d'analyse (plus de 25 h au total comparée à environ 10 h pour un traitement traditionnel). En effet la lente montée de température est nécessaire pour une carburation efficace cependant la présence de nombreux paliers de température additionnés aux temps de mesures fait durer davantage la réaction. Ensuite, le rapport débit de gaz par masse de catalyseur est plus élevé ($\approx 90 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) lors de cette analyse par comparaison aux synthèses habituelles ($\approx 43 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$). Ce sont hypothétiquement ces spécificités qui rendent les réactifs plus prompts à réagir entre eux et former des alliages plutôt que les carbures ciblés^[13]. Notons que la formation de tels alliages W_xNi_yC a déjà été rapportée dans la littérature, mais dans des conditions plus sévères (haute température ou pression, mécano-chimie)^[19-21].

3.3.2. Analyses par spectroscopie des photoélectrons et microscopie électronique

D'autres caractérisations ont été réalisées par XPS. Nous avons retenu l'étude de 3 catalyseurs avec des taux en métaux différents : 2%Ni-30% W_xC/AC , 5%Ni-30% W_2C/AC et 10%Ni-50% W_xC/AC .

Sur la Figure 3.9, sont représentés les spectres à haute résolution pour les signaux de photoémission des régions Ni 2p et W 4f du catalyseur de référence 5%Ni-30% W_2C/AC .

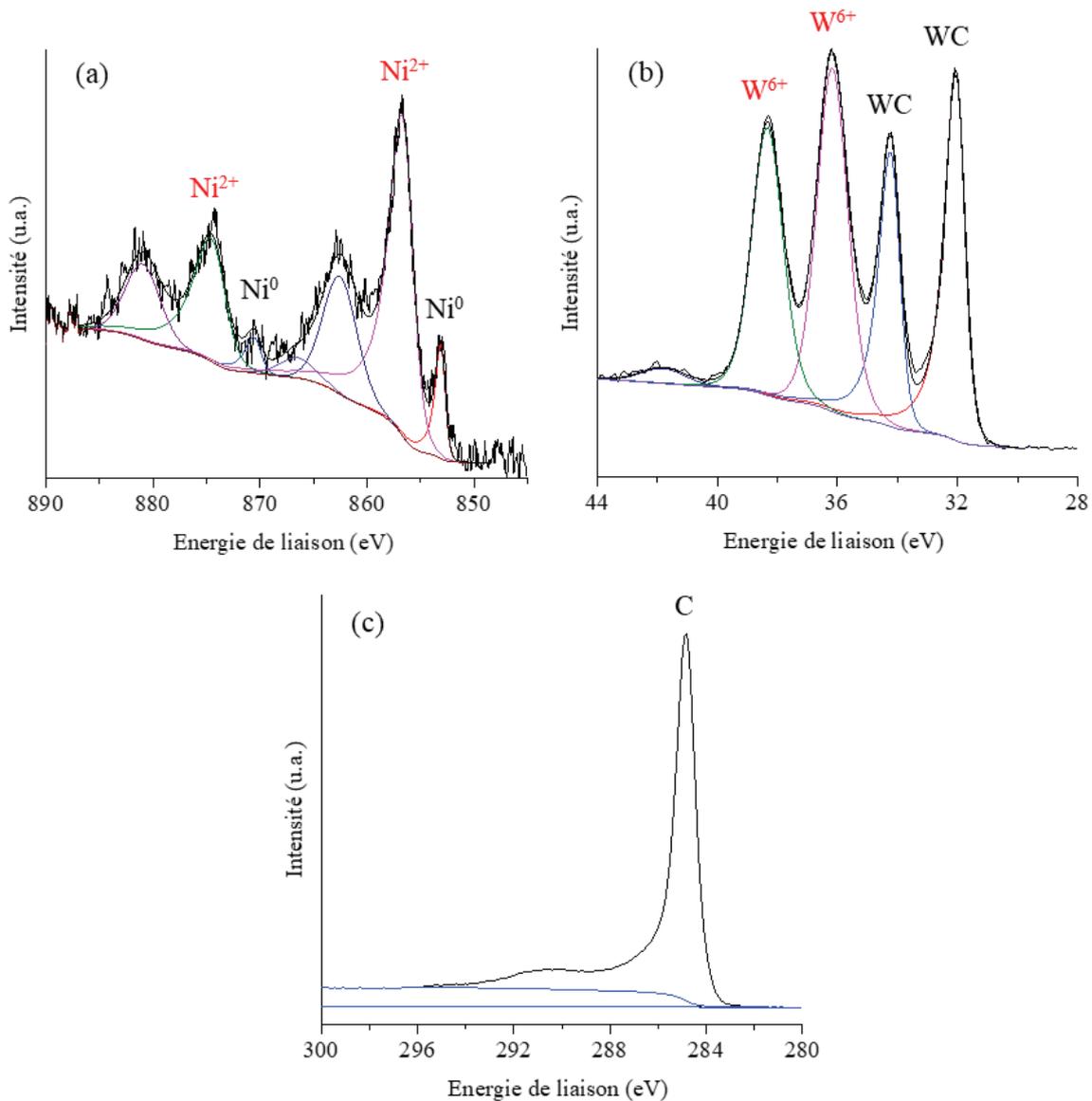


Figure 3.9 : Spectres XPS des régions Ni 2p_{3/2,1/2} (a), W 4f_{7/2,5/2} (b) et C 1s (c) du catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC

Sur la surface du catalyseur^[22], il est observé deux états d'oxydation du Ni : nickel métallique totalement réduit Ni⁰ (2p_{3/2} : 853,1 eV et 2p_{1/2} : 870,5 eV) et nickel oxydé dû à l'étape de passivation, Ni²⁺ (2p_{3/2} : 856,6 eV, 2p_{1/2} : 874,4 eV et 3 satellites : 862,5 eV, 866,5 eV et 881,0 eV). Pour le tungstène, deux espèces sont également observées, tout d'abord le carbure WC (4f_{7/2} : 32,0eV et 4f_{5/2} : 34,2 eV). À noter qu'avec cette technique d'analyse, il n'y pas de différenciation faite entre W₂C et WC. Dans ce cas de figure W est très légèrement oxydé (noté δ⁺ avec δ < 1). Ensuite une espèce plus oxydée est observée, W⁶⁺ (4f_{7/2} : 36,2 eV, 4f_{5/2} : 38,3 eV et un signal de perte d'énergie : 41,8 eV) due à la passivation du matériau après carburation. Il serait aussi attendu d'obtenir un signal vers 283,5 eV^[23], signature de C 1s du carbure. Mais le signal est probablement confondu dans le large signal proche qui représente les liaisons C-C, très largement présentes dans le support.

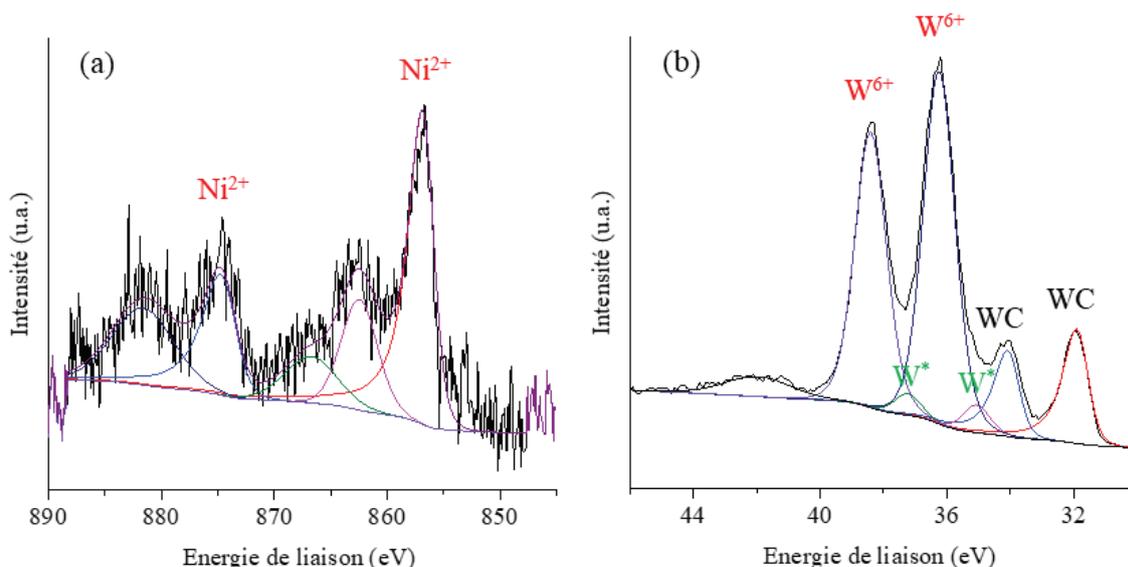


Figure 3.10 : Spectres XPS des régions Ni $2p_{3/2,1/2}$ et W $4f_{7/2,5/2}$ du catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC

La Figure 3.10 représente les spectres du catalyseur avec une plus faible concentration en Ni, 2%Ni-30%W_xC/AC. Il est constaté, en plus des mêmes espèces de Ni (Ni²⁺) et de W (WC et W⁶⁺), un intermédiaire de W oxydé, couramment noté W* dans la littérature. Le signal est situé entre celui dû à WC et celui dû à W⁶⁺ à 34 eV. Suivant la littérature^[24] son état d'oxydation serait entre 4+ et 5+.

Pour des plus hautes concentrations en Ni et W, sur le spectre du catalyseur 10%Ni-50%W_xC/AC (Figure 3.11), les mêmes espèces que sur le catalyseur de référence 5%Ni-30%W₂C/AC sont observées.

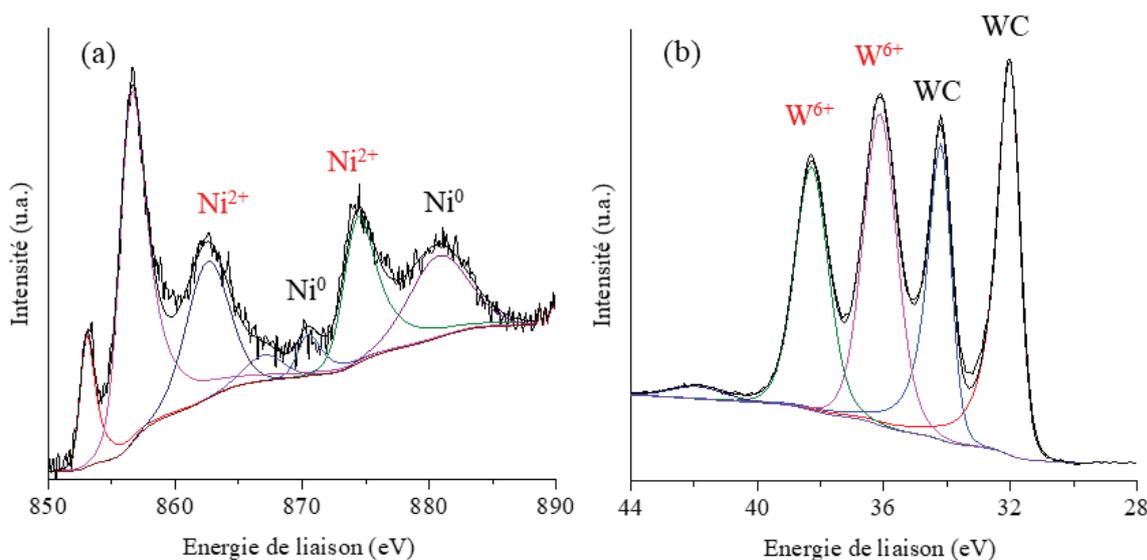


Figure 3.11 : Spectres XPS des régions Ni $2p_{3/2,1/2}$ et W $4f_{7/2,5/2}$ du catalyseur 10%Ni-50%W_xC/AC

Ces 3 catalyseurs présentent des divergences sur les intensités des signaux. Grâce aux aires, nous avons pu reporter les pourcentages entre les deux états d'oxydation de Ni, de même avec les trois états d'oxydation de W et la répartition totale entre Ni et W (Tableau 3.9).

Tableau 3.9 : Concentrations atomiques par élément et état d'oxydation

Catalyseur	Ni		W			% Ni-W	
	% Ni ⁰	% Ni ²⁺	% WC	% W*	% W ⁶⁺	Ni	W
2%Ni-30%W _x C/AC	0	100	21	4	75	35	65
5%Ni-30%W ₂ C/AC	9	91	45	0	55	38	62
10%Ni-50%W _x C/AC	11	89	50	0	50	37	63
5%Ni-30%W _x C/AC *	27	73	72	0	28	36	63

* sans étape de passivation

Ni à 2% massique, est totalement oxydé en surface en Ni²⁺, l'augmentation de sa concentration permet d'obtenir environ un dixième de Ni⁰. Cette légère différence pourrait être causée par l'augmentation de la taille de cristallites et la formation de l'alliage Ni-W. Le tungstène dans ce catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC est aussi beaucoup oxydé en surface (75% de W⁶⁺), suivi par WC (21%) et W* (4%). Mais l'augmentation du rapport Ni/W tend à rendre un mélange plus équilibré entre WC et W⁶⁺. Cela est en cohérence avec la conclusion que Ni favorise la formation de carbure. Enfin, entre ces deux métaux, en surface c'est W qui est majoritairement présent (près de 65%). Ce chiffre reste quasiment stable malgré l'augmentation de la part en Ni dans le catalyseur.

Pour résumer, globalement W est un peu plus présent en surface que Ni. Ensuite la surface des catalyseurs est oxydée comme attendu compte tenu de l'étape de passivation réalisée après chaque réduction. Cette étape est cependant nécessaire car protectrice.

L'apport de la passivation sur ces résultats est assez conséquent, c'est pourquoi une étude sur le catalyseur de référence sans étape de passivation a été réalisée (Figure 3.12). Pour cela, le catalyseur a été récupéré directement après la carburation. Le transfert du catalyseur et la préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS ont été réalisées dans une boîte à gants.

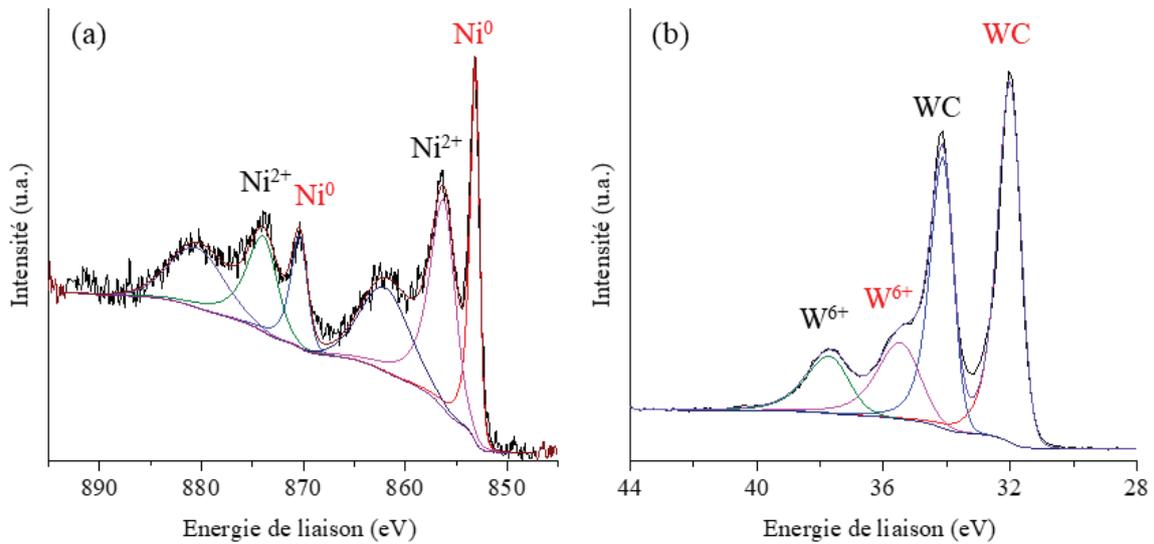


Figure 3.12 : Spectres XPS des régions Ni $2p_{3/2,1/2}$ (a) et W $4f_{7/2,5/2}$ (b) du catalyseur 5%Ni-30%W_xC/AC sans passivation

L'observation faite sur ces graphes ainsi que les données obtenues montrent une présence de Ni²⁺ plus faible qu'après passivation (73% vs. 91%), mais encore majoritaire (Tableau 3.9). Ce qui indique que Ni n'est finalement jamais totalement réduit. En revanche la grande différence est observée sur W avec une forme W⁶⁺ qui devient minoritaire (28%). Le rapport Ni/W en surface est toujours le même en faveur du W. Globalement se priver de l'étape de passivation après la carburation permet de limiter la formation d'oxyde à la surface du catalyseur. Néanmoins cette action n'est pas totalement efficace et Ni²⁺ et W⁶⁺ sont toujours observés. Il serait possible de mieux s'affranchir de ces espèces oxydées, sans pour autant les éviter entièrement^[25].

Ces catalyseurs ont également été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB). Quatre clichés représentatifs du catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC sont présentés sur la Figure 3.13.

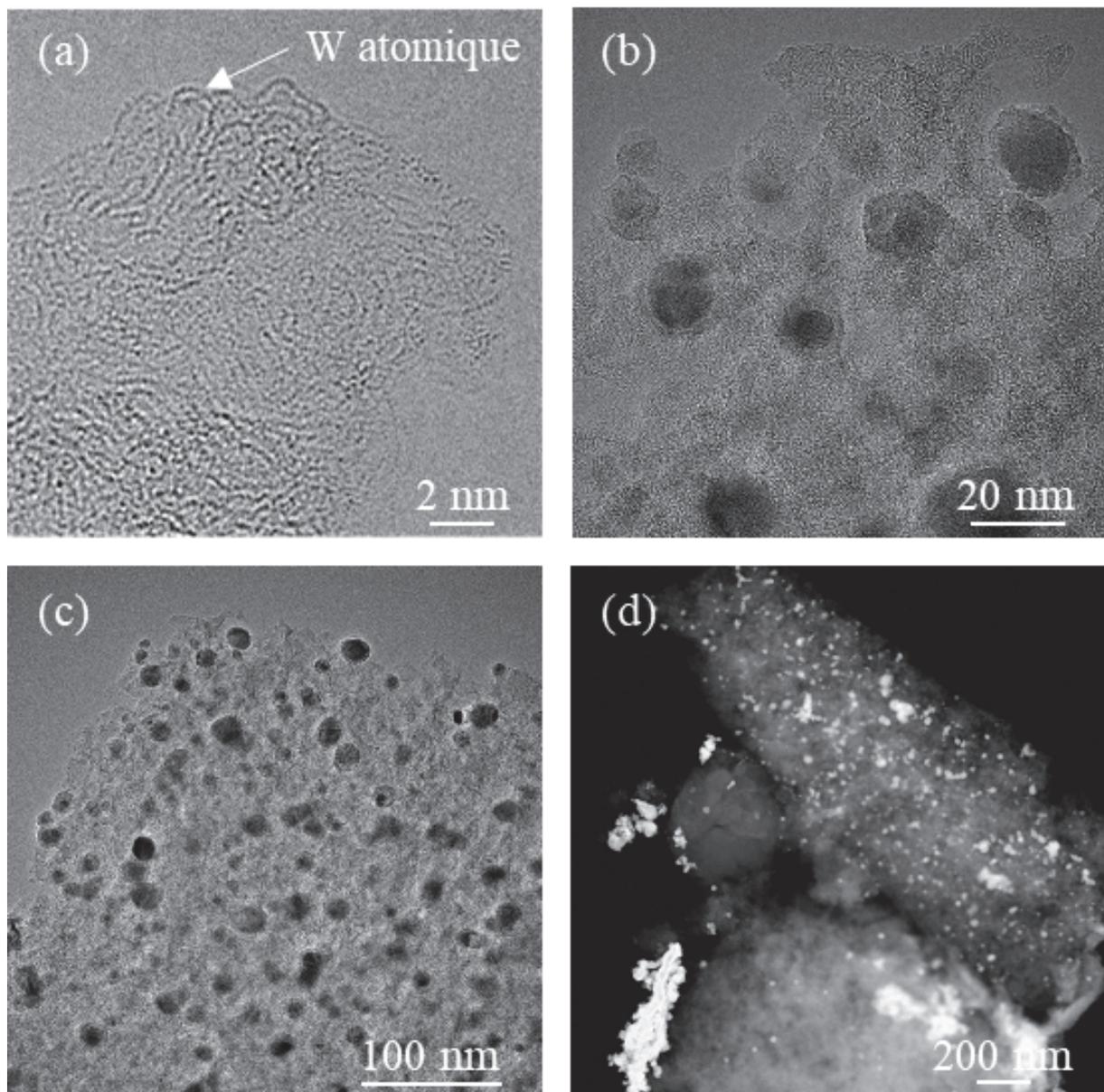


Figure 3.13 : Images MET (a, b et c) et MEB (d) du catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC

Cette sélection de clichés représente les différentes compositions observées. Globalement, des particules très hétérogènes sont présentes. À commencer par la présence de W atomique imagé par les « points » les plus noirs (contraste d'absorption lié au fort numéro atomique du tungstène par rapport au support de carbone) dans les zones les plus minces en (a), puis des distributions de particules entre 10 et 20 nm (b et c) et enfin la présence de gros agglomérats (d).

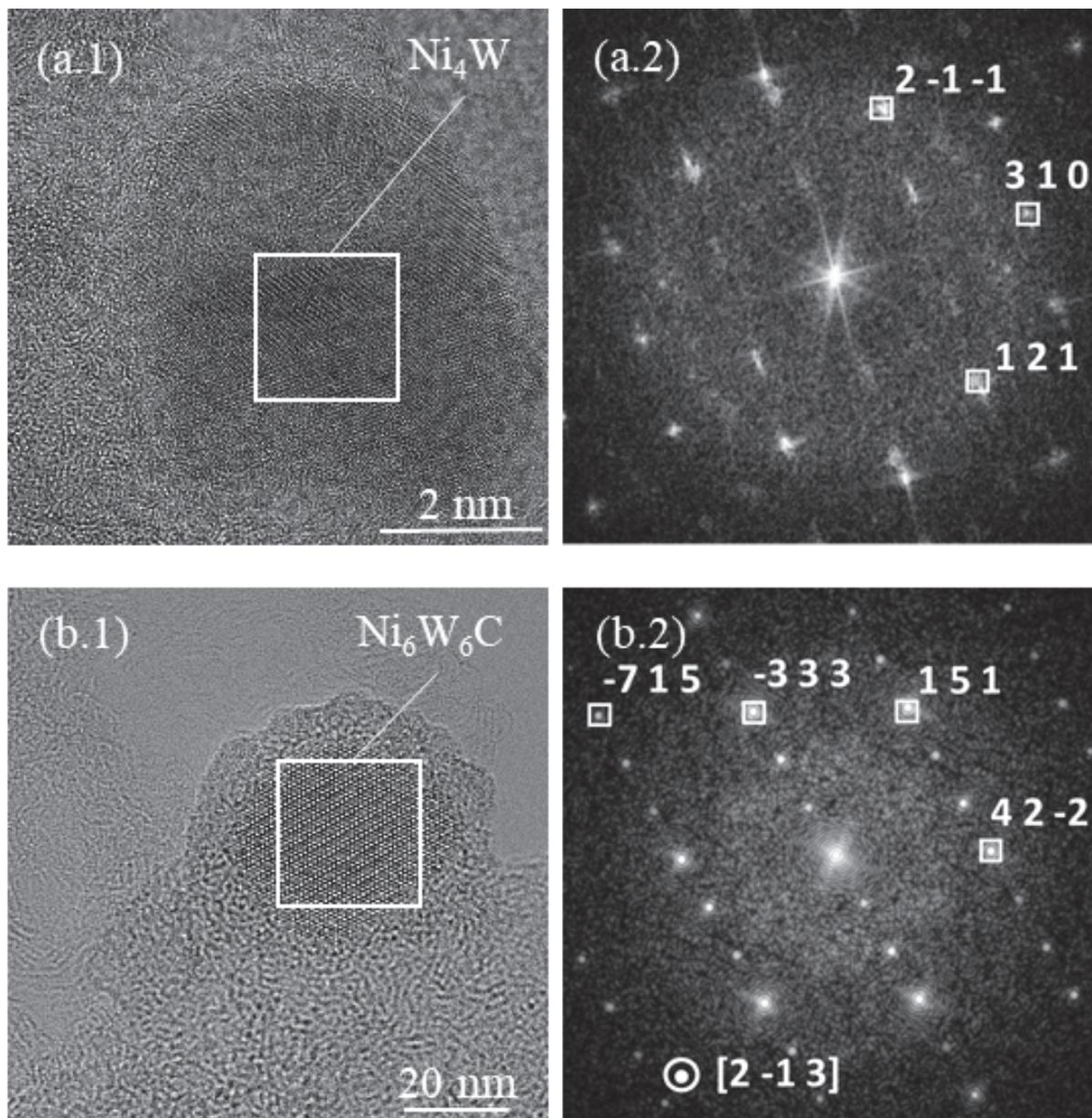


Figure 3.14 : Images MET « Haute Résolution » du catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC et diffractions d'électrons associées (transformées de Fourier numériques)

Tableau 3.10 : Exemples de paramètres de mailles de 2%Ni-30%W_xC/AC obtenus par diffraction d'électrons (clichés de la Figure 3.14)

Hypothèse	h k l	d (nm)		α (°)	
		expérimental	théorique	expérimental	théorique
Ni ₄ W *	1 2 1	0,216	0,2078	0,00	0,00
	3 1 0	0,187	0,1812	55,83	55,00
	2 -1 -1	0,216	0,2078	111,24	110,01
Ni ₆ W ₆ C **	4 2 -2	0,226	0,2225	0,00	0,00
	1 5 1	0,211	0,2098	62,73	61,87
	-3 3 3	0,209	0,2098	117,95	118,13
	-7 1 5	0,123	0,1259	147,63	148,05

*code de la base de données ICSD : 105452, groupe d'espace : 87 (I4/m), système : tétragonal, a = b = 0,5730 nm et c = 0,3553. **code de la base de données ICSD : 198817, groupe d'espace : 227 (Fd-3m), système : cubique, a = b = c = 1,090 nm.

De plus sur les images de la Figure 3.13, deux alliages sont observés, Ni₄W (a.1) et Ni₆W₆C (b.1). Les clichés de diffraction d'électron associés (a.2) et (b.2) ont permis de déduire les paramètres de mailles (Tableau 3.10). Ces deux alliages avaient été seulement observés en DRX *in situ*.

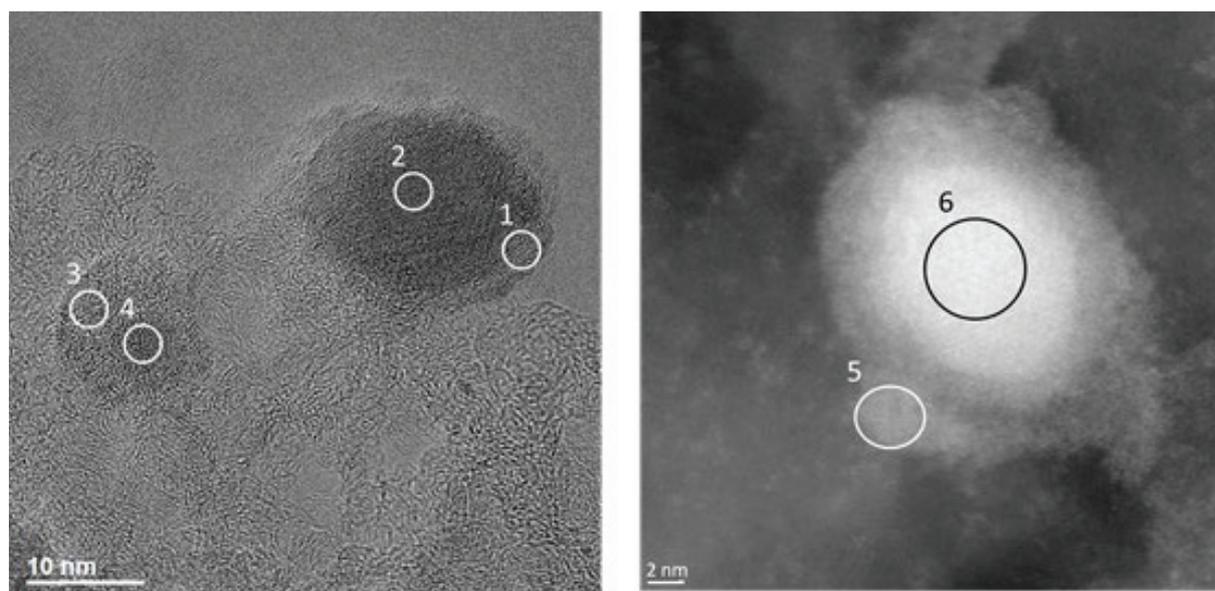


Figure 3.15 : MET mode champ clair (à gauche) et MET mode STEM (à gauche)

Tableau 3.11 : Pourcentages atomiques des éléments (associés aux clichés de la Figure 3.15)

n° de Spectre	% Atomique		
	O	Ni	W
1	38,9	34,6	26,5
2	4,6	65,3	30,1
3	58,5	15,6	25,9
4	25,9	49,4	24,7
5	81,1	10,1	8,8
6	38,8	39,7	21,5

Le traitement de ces catalyseurs par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) permet de dégager les pourcentages atomiques des éléments présents (Tableau 3.11). Une fois encore les répartitions sont très hétérogènes entre O, Ni et W, notamment dans la répartition entre Ni et W où suivant les zones l'un est majoritaire par rapport à l'autre.

Ensuite une analyse par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) a été réalisée en mode dit « STEM-EELS » où un spectre EELS est enregistré en chaque point (pixel) d'une image acquise en balayage dans le MET, permettant de reconstruire des cartes élémentaires des différents éléments^[26]. Ainsi, des cartographies de O, Ni et W ont été acquises sur 11 particules. Plus proches en énergie, les cartographies de O (seuils O-K vers 532 eV) et de Ni (Ni-L_{2,3} vers 855 eV) ont été acquises en même temps. Celle de W (W-M_{4,5} vers 1810 eV), du fait de la grande différence en perte d'énergie, correspond à une seconde acquisition, la dispersion maximale du filtre utilisé (0.5 eV) ne permettant pas d'enregistrer tous les seuils sur une même fenêtre d'énergie avec 2048 canaux. Nous détaillons ci-après un exemple typique d'une telle caractérisation.

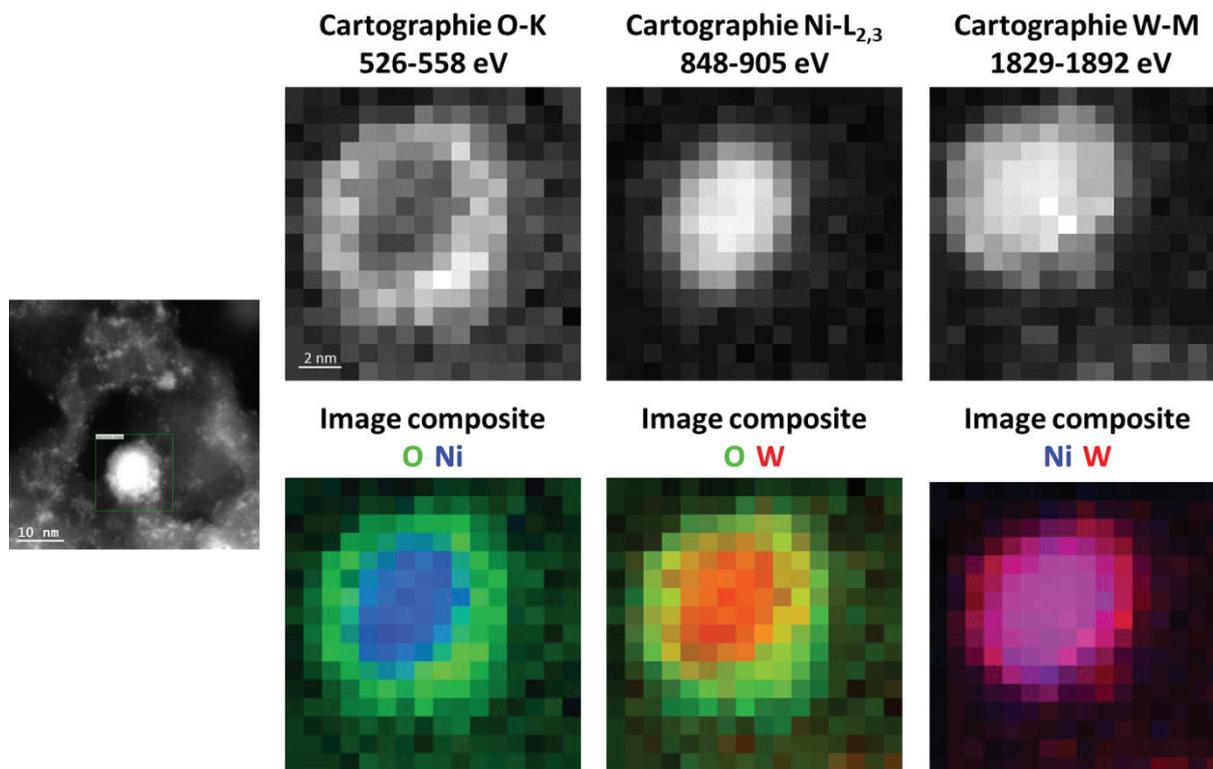


Figure 3.16 : Cartographies et images composites des liaisons O-Ni, O-W et Ni-W. Le vert correspond à O, le bleu à Ni et le rouge à W.

Les images composites après recentrage permettent de montrer la superposition spatiale des éléments de manière indicative (Figure 3.16). Ces résultats permettent d'observer que la surface de la particule est très oxydée. La superposition entre W et Ni indique une nouvelle fois que la périphérie des particules est généralement plus riche en W qu'en Ni. Ces résultats confirment bien les conclusions faites par XPS. Le support étant composé de carbone et compte tenu des temps d'acquisition assez courts pour limiter au mieux l'apparition de dégâts d'irradiation, il est difficile de dissenter sur le carbone. Ces résultats sont confirmés par le graphique intensité-distance (Figure 3.17). À noter que l'analyse n'est pas quantitative et seule l'allure de la courbe est commentée.

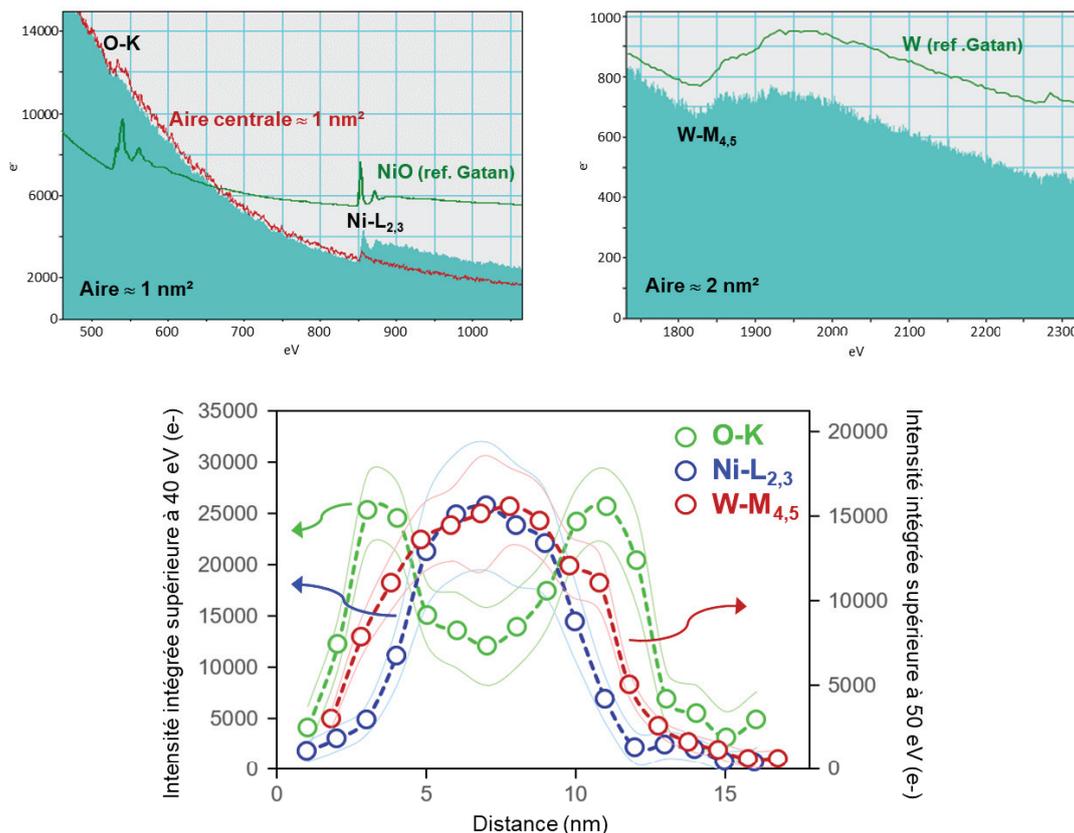


Figure 3.17 : Spectres EELS et graphique-intensité distance de l'analyse horizontale d'une nanoparticule

3.3.3. Quelques problèmes rencontrés lors de la méthode de synthèse par co-imprégnation

Durant cette première partie nous avons pu étudier en détails la synthèse de catalyseur bifonctionnel Ni-W_xC/AC par co-imprégnation. Les différentes caractérisations nous ont permis d'en apprendre davantage sur ces catalyseurs. En revanche, cette méthode de synthèse nous a posé des problèmes. Les études ont dévoilé que Ni favorise la carburation, ce qui est positif, mais cela engendre en parallèle une perte de matière issue du support. En effet la présence de Ni durant l'étape de réduction élimine une partie du charbon actif sous forme de méthane. Comme schématisé sur la Figure 3.18, Ni permet de dissocier le dihydrogène et ce dernier réagissant avec le carbone du support, forme CH₄ qui est extrait du milieu^[16,27]. Ce phénomène peut en partie expliquer la forte diminution de la surface spécifique et les changements de texture évoqués en partie 3.3.1.

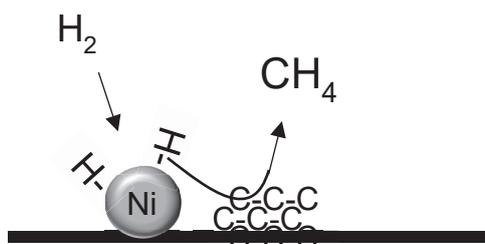


Figure 3.18 : Processus d'élimination du charbon actif lors de la carburation

Pour quantifier la perte de support, deux catalyseurs avec différentes charges métalliques sont analysés par analyse élémentaire du carbone et par ICP-OES. Le Tableau 3.12 reprend les résultats des pourcentages massiques en carbone obtenus. Pour précision, en ICP il est possible d'analyser les métaux mais pas le carbone. Par conséquent, le pourcentage du carbone a été calculé par soustraction de teneurs en Ni et W et donc la présence éventuelle d'impuretés et d'oxygène n'est pas prise en compte.

Le catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC devrait contenir 68% de carbone dans sa masse mais l'analyse ICP indique 63% et l'analyse élémentaire 58%. Cet écart se creuse davantage avec le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC avec seulement 44% de carbone en ICP et 34% en analyse élémentaire, soit plus d'un tiers de perte.

Tableau 3.12 : Pourcentages massiques du carbone obtenus par analyse élémentaire et ICP

Catalyseur		% C		
Formule	Méthode	Théorique	Analyse élémentaire	ICP
2%Ni-30%W _x C/AC	Co-imprégnation	68	58	63
5%Ni-30%W ₂ C/AC	Co-imprégnation	65	34	44

Sur certaines préparations, les pertes pouvaient atteindre jusqu'à deux tiers de la masse en charbon, dépendant de la synthèse et plus précisément de la quantité de Ni introduit. Pour illustrer ces pertes la Figure 3.19 reprend une sélection de différentes synthèses réalisées. Des synthèses avec différents teneurs en Ni ont été réalisées. L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est assez conséquent et cela est directement lié à la quantité de Ni ajouté lors de la préparation du catalyseur.

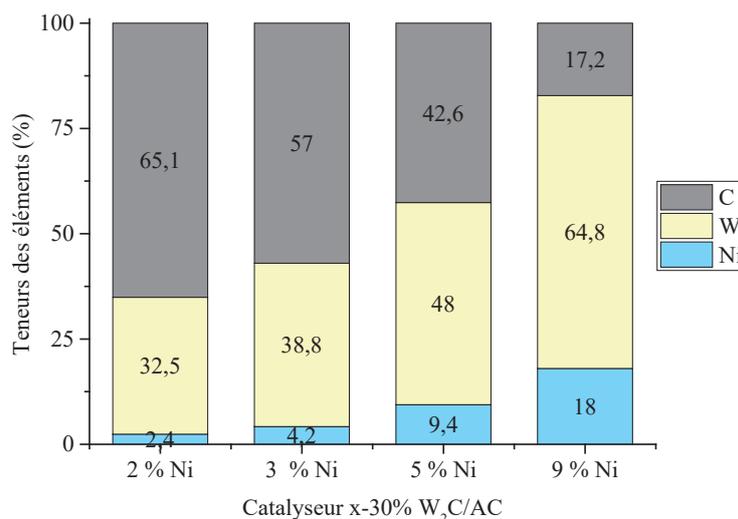


Figure 3.19 : Teneurs exactes en éléments obtenues par ICP en fonction de la charge en Ni

Notre stratégie était de partir sur la co-imprégnation des métaux. Cependant ce problème nous a beaucoup occupé durant la première partie de la thèse car cette perte de carbone a constamment faussé les valeurs obtenues en pratique par rapport aux attentes théoriques. Ce problème a de plus été combiné à d'autres. L'analyse par ICP ne permettait pas de trouver des valeurs reproductibles, le souci étant la mise en solution avec chauffage par des acides qui avaient du mal à dissoudre complètement les catalyseurs. En effet, la méthode se repose initialement sur une mise en solution avec H_2SO_4 et HNO_3 puis le choix s'est tourné vers l'emploi d'un mélange de ces derniers avec HF.

Finalement, l'élimination de la quantité de charbon a pu « se prévoir » et donc l'ajout d'une quantité supérieure lors de la synthèse a permis d'avoir des charges métalliques proches des valeurs voulues. Dans la littérature, les comparaisons entre les deux méthodes de synthèses (co-imprégnation vs. imprégnations successives) étaient réalisées sur la base de charges métalliques théoriques, or les données sont faussées par la perte de charbon dans les préparations par co-imprégnation^[28].

Néanmoins, et pour définitivement s'affranchir de ce problème de perte de support pendant la carburation dû à la présence de Ni durant cette opération, nous avons étudié une méthode de synthèse par imprégnations successives, avec d'abord formation de carbure de tungstène supporté, puis dépôt de Ni.

3.4. Synthèse de catalyseurs par la méthode d'imprégnations successives.

3.4.1. Formation du carbure de tungstène et analyse structurale.

Pour rappel, 2 carbures de W différents peuvent être obtenus, l'hémicarbure W_2C et le carbure stœchiométrique WC. Nous allons donc nous intéresser dans un premier temps à leur formation. Lors des imprégnations successives, le carbure est d'abord formé en absence de nickel. Ceci peut a priori permettre d'avoir un meilleur contrôle de l'étape de carburation et obtenir des teneurs en métaux expérimentales proches des compositions théoriques.

La carburation se fait dans des conditions similaires à la première méthode. L'absence de Ni est compensée par une augmentation de la température de carburation de 100 °C, soit à 800 °C. Par la suite l'ajout d'une source de carbone externe au charbon actif (du méthane en l'occurrence) peut aussi être nécessaire.

La Figure 3.20 présente les diffractogrammes DRX de catalyseurs 30% W_xC/AC , préparés par traitement sous H_2 à 1 °C.min⁻¹ jusque 800 °C suivie d'une isotherme, de différentes durées de 1 h, 3 h et 5 h avec le même flux gazeux (100 mL.min⁻¹) et GHSV que précédemment. Dès 1 h W_2C est formé mais une présence encore importante de W métallique est observée. Prolonger le traitement durant 2,5 h permet d'observer presque exclusivement la phase W_2C avec une plus faible présence de W. Une réduction durant 5 h n'apporte pas de changement notable dans l'avancement de la carburation.

Dans ces conditions de carburation à 800 °C quelle que soit la durée de l'isotherme, la phase WC n'est pas observée. Cela est dû notamment à l'absence de Ni. Notons que l'augmentation de la température n'était pas possible d'un point de vue technique. Une source extérieure de carbone est certainement nécessaire. Pour cela d'autres sources solides pouvaient être ajoutées mais le choix s'est tourné vers une source gazeuse, *a priori* plus réactive. Généralement du méthane ou de l'éthane dilué dans du dihydrogène à différents pourcentages est utilisé pour ces manipulations^[29,30]. Ainsi, une partie du flux d' H_2 a été remplacée par CH_4 , (le ratio étant 25% CH_4 / 75% H_2). Une analyse DRX a été réalisée sur un catalyseur synthétisé sous 25% CH_4 / 75% H_2 à 60 mL.min⁻¹, avec une montée en température de 1 °C.min⁻¹ jusque 800 °C suivie d'un palier de 5 h. Le diffractogramme montre la présence majoritaire de WC et un peu de W_2C . Le carbure WC est donc obtenu exclusivement en présence d'une source de carbone, ici CH_4 . Les rapports $W/W_2C/WC$ des carbures synthétisés ont pu être calculés. Deux profils se démarquent de ces synthèses : le premier correspond à une carburation sous H_2 durant

plus de 3 h qui donne un carbure majoritairement W_2C (85%) et le reste du W, le second correspond à une carburation sous H_2/CH_4 qui donne majoritairement WC (90%) et W_2C .

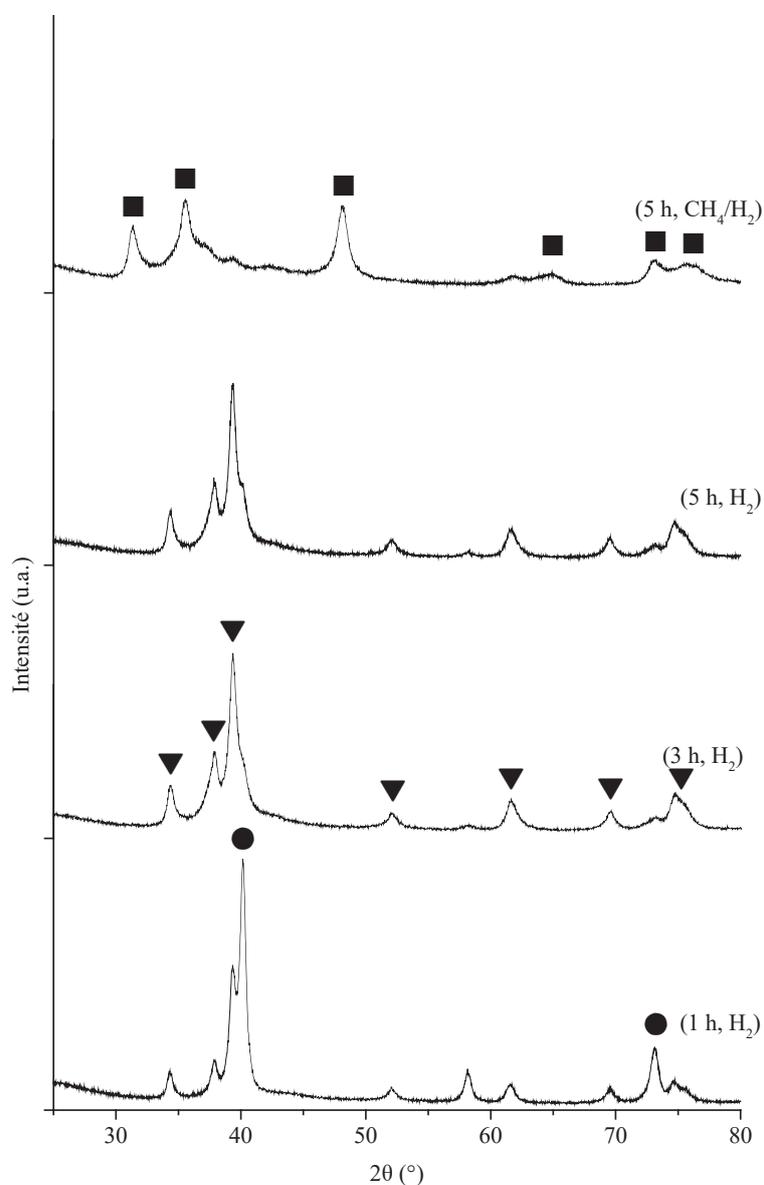


Figure 3.20 : Diffractogrammes DRX du catalyseur 30% W_xC/AC réduit sous H_2 durant 1 h, 3 h, 5 h et sous H_2/CH_4 durant 5h. Signaux observés : ● W ; ▼ W_2C et ■ WC.

En résumé il est donc possible lors de cette première étape d'imprégnation de synthétiser distinctement et de manière assez sélective les deux différents carbures de W, en fonction des conditions de carburation. Dorénavant nous retiendrons l'écriture W_2C ou WC si une des phases est prédominante (à plus de 85%), soit une carburation de 3 h sous H_2 (W_2C) ou H_2/CH_4 (WC). Leurs analyses texturales sont aussi identique avec une S_{BET} de $615 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.4.2. Dépôt de Ni et analyses élémentaires, texturales, structurales et de surface

La seconde étape de cette méthode d'imprégnations successives correspond au dépôt de Ni sur les matériaux formés par les carbures de W supportés. Ceci est réalisé avec une solution aqueuse de précurseur de Ni. Après les mêmes étapes d'agitation, évaporation et séchage que lors de la méthode par co-imprégnation, les solides obtenus sont réduits à 450 °C sous H₂ durant 1 h puis passivés pendant 6 h sous 1% O₂/ 99% N₂. La nomenclature de ce type de catalyseur est la suivante : y%Ni-(z%W_xC/AC) avec x = 1 ou 2, y et z représentant les pourcentages massiques des métaux et AC, le charbon actif. La différence avec la notation concernant la synthèse par co-imprégnation, est l'ajout des parenthèses, suggérant une préparation en deux étapes.

Cette partie a décrit la synthèse de catalyseurs par imprégnations successives des métaux comme alternative à la synthèse par co-imprégnation. Afin de comparer les deux méthodes d'imprégnations, les deux catalyseurs avec une phase W₂C ont été étudiés, le catalyseur de référence et son équivalent préparé en 2 étapes. L'analyse par diffraction des rayons X marque une première différence (Figure 3.21). En effet après ajout de Ni, l'intensité des signaux a fortement diminué et une surface plutôt amorphe est observée par rapport aux carbures seuls (Figure 3.20) et aux préparations par co-imprégnation (Figure 3.4).

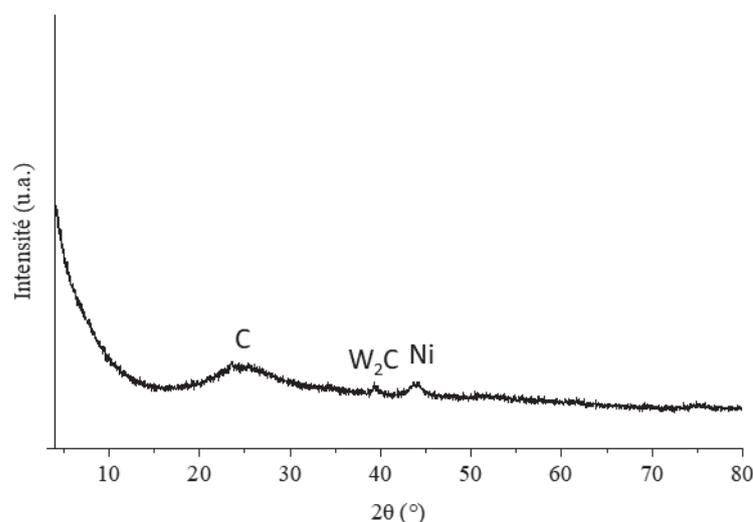


Figure 3.21 : Diffractogramme DRX du catalyseur 5%Ni-(30%W₂C/AC)

Zhang et coll. soulignent que les particules de W₂C préformées sont instables durant l'imprégnation avec la solution aqueuse de Ni(NO₃)₂ et donc subissent une dissolution partielle

dans l'eau ce qui peut entraîner une redispersion des espèces de W éventuellement sous forme d'oxyde^[28].

Néanmoins une bonne imprégnation est obtenue avec cette méthode qui permet d'obtenir des teneurs en Ni et W proches de la théorie (Tableau 3.13). Suivant leurs charges métalliques, les surfaces spécifiques sont du même ordre de grandeur que les catalyseurs précédents (avec une baisse considérable pour les matériaux hautement chargés).

Tableau 3.13 : Caractérisations des catalyseurs par ICP-OES, S_{BET} et isothermse de physisorption d'azote

Composition théorique	Ni (%pds)	W (%pds)	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	
			Total	Micropores
2%Ni-(30%W ₂ C/AC)	2,1	27,8	560	330
5%Ni-(30%W ₂ C/AC)	5,1	31,3	550	330
10%Ni-(50%W ₂ C/AC)	9,9	50,6	270	150

Concernant la teneur en carbone, la valeur théorique (65%) et celle obtenue par soustraction des métaux en ICP (64%) sont très proches. Néanmoins, nous observons quand même une perte de surface spécifique similairement au cas de la méthode par co-imprégnation. Ce qui veut dire que cette nouvelle voie de synthèse n'a pas permis de résoudre totalement ce problème. Cependant, elle permet un bien meilleur contrôle des phases présentes en surface, ainsi que des teneurs en métaux.

Ces nouveaux catalyseurs ont également été étudiés par spectroscopie XPS en reprenant pratiquement les mêmes taux que les précédentes analyses : 2%Ni-(30%W₂C/AC), 5%Ni-(30%W₂C/AC) et 10%Ni-(50%W₂C/AC). Les spectres à haute résolution pour les signaux de photoémission des régions Ni 2p_{3/2,1/2} et W 4f_{7/2,5/2} des trois catalyseurs ont permis de dresser un tableau où sont reportés les pourcentages entre les deux états d'oxydation de Ni, de même avec les trois états d'oxydation de W et la répartition entre Ni et W (Tableau 3.14).

Globalement, il y a des similarités avec la première série d'analyses (Tableau 3.9), comme la présence très majoritaire de Ni²⁺ (entre 70 et 84%) même si un peu plus de Ni⁰ est observé avec cette méthode, notamment avec 2%Ni-(30%W₂C/AC) (30%). W est toujours un peu plus présent que Ni en surface.

Tableau 3.14 : Concentrations atomiques par élément et état d'oxydation

Catalyseur	Ni		W			% Ni-W	
	% Ni ⁰	% Ni ²⁺	% WC	% W*	% W ⁶⁺	Ni	W
2%Ni-(30%W ₂ C/AC)	30	70	10	12	78	32	68
5%Ni-(30%W ₂ C/AC)	12	88	2	6	92	33	67
10%Ni-(50%W ₂ C/AC)	16	84	9	12	79	43	57

Plus en détails, de grandes différences sont constatées au niveau des espèces de W. Avec cette méthode, quel que soit le rapport %Ni/%W, W⁶⁺ est presque exclusivement observé (> 78%), associé à de petites quantités de W* (entre 6 et 12%). Cependant très peu de WC est présent. Vraisemblablement la mise en solution du carbure oxyde une partie de W₂C en phase aqueuse.

L'analyse par microscopie donne des conclusions similaires aux catalyseurs obtenus par co-imprégnation. La Figure 3.22 représente des clichés MET du catalyseur 2%Ni-(30%W_xC/AC), W atomique est toujours observé, avec des particules très hétérogènes et des mesures EDX très variées (non présentées). Par comparaison aux cas précédents on note comme différence qu'on n'observe pas d'alliages entre Ni et W ou Ni, C et W. En effet le fait de réduire Ni à 450 °C ne permet pas leur formation.

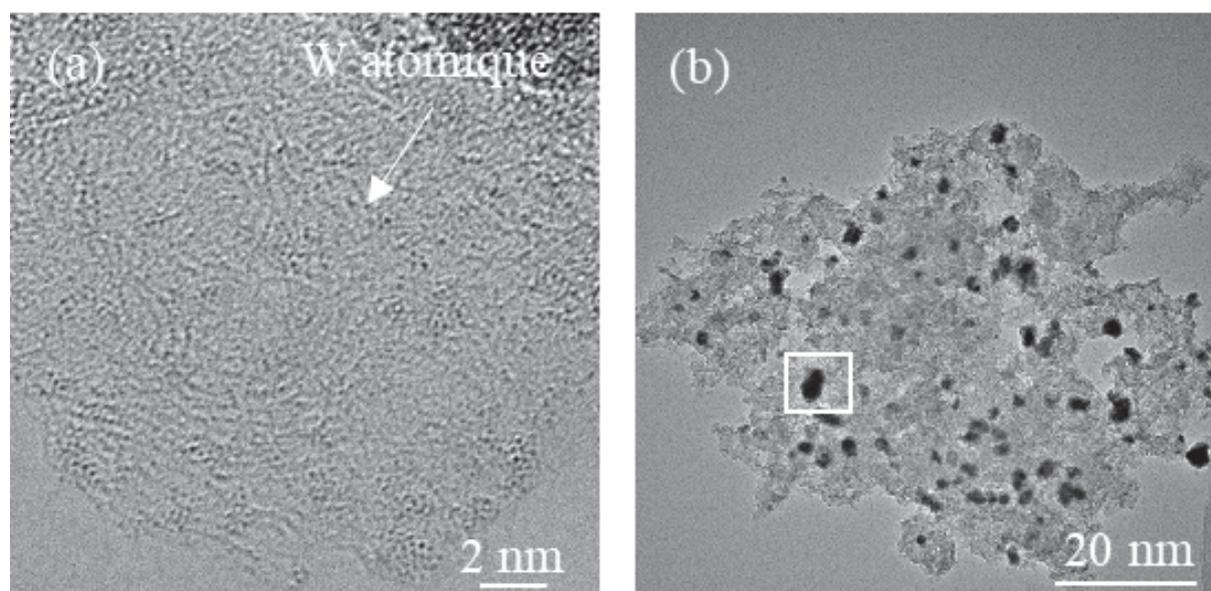


Figure 3.22 : Images MET du catalyseur 2%Ni-(30%W₂C/AC)

3.5. Caractérisation des propriétés acides

L'acidité de Lewis est primordiale dans la réaction d'hydrogénolyse. L'hypothèse est que cette acidité est apportée par W et plus précisément dans notre cas, par le carbure de W^[31,32]. Ainsi, différentes techniques pour tenter d'identifier et quantifier les sites acides des catalyseurs ont été utilisées.

La première implique un suivi par RMN du solide du ³¹P par l'adsorption en phase liquide d'une molécule sonde, l'oxyde de triéthylphosphine (TEPO)^[33,34]. Cette technique permet de déterminer la force relative de sites acides, par rapport à des données empiriques. La Figure 3.23 représente les spectres RMN ³¹P obtenus après mise en contact d'une certaine quantité de TEPO, suivie d'une filtration et séchage, sur deux solides, un présentant majoritairement une phase WC (30%WC/AC), et un autre la phase W₂C (30%W₂C/AC). Le signal obtenu se situe aux alentours de 40 ppm dans chaque cas, qui correspond au déplacement caractéristique de TEPO libre, c'est à dire non engagé dans une liaison avec un site acide. TEPO lié à un site acide aurait donné un déplacement chimique plus élevé (70-100 ppm), et la force relative aurait dépendu de cette différence de déplacement chimique. Ici, ce premier résultat suggère qu'il n'y a pas d'acidité particulière avec ces carbures.

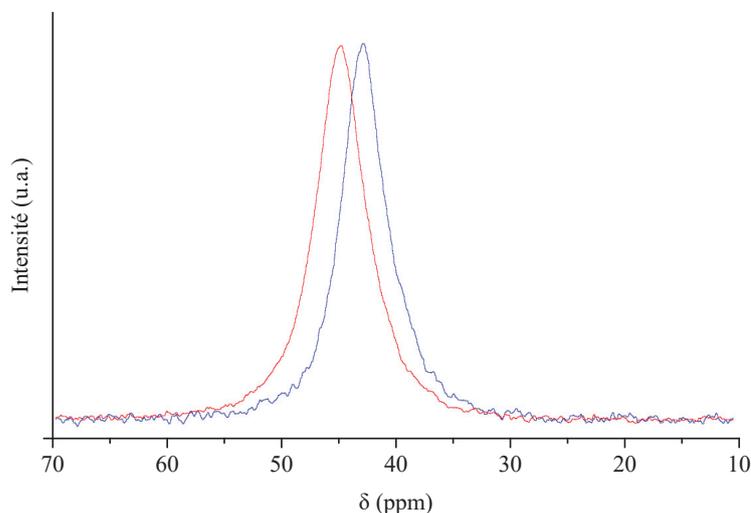


Figure 3.23 : Spectres obtenus par RMN du solide ³¹P après adsorption de l'oxyde de triéthylphosphine sur 30%W₂C/AC (—) et 30%WC/AC (—)

Ces mêmes solides, cette fois-ci humides car non totalement séchés, ont été analysés suivant le même protocole (Figure 3.24). Les déplacements chimiques sont déblindés vers environ 60 ppm (suggérant une très légère acidité apportée par la présence d'eau, interagissant

avec les espèces en surface) mais de nouveau aucune différence entre les deux catalyseurs n'est observée.

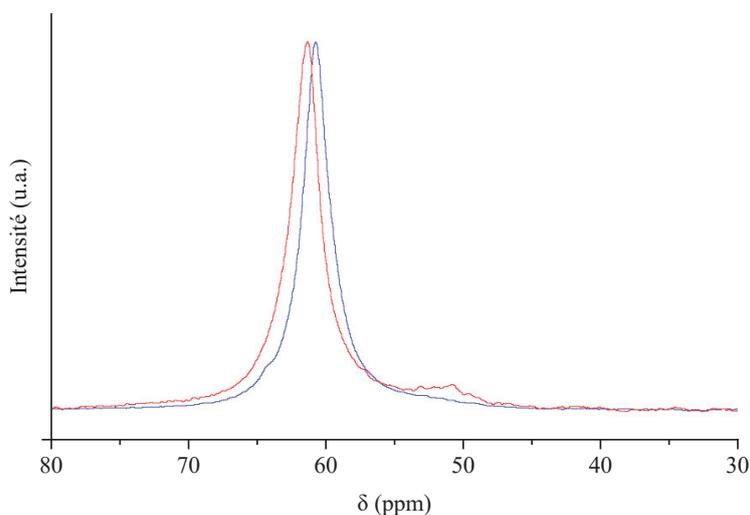


Figure 3.24 : Spectres obtenus par RMN du solide ^{31}P après adsorption de l'oxyde de triéthylphosphine sur 30%W₂C/AC (—) et 30%WC/AC (—) (humide)

La deuxième méthode est similaire mais utilise la pyridine ^{15}N . Contrairement à ce qui précède, le déplacement chimique observé par RMN de ^{15}N dépend du mode de liaison de la pyridine au support, et donc au type de site acide (de Brönsted, de Lewis voir liaison hydrogène). Dans cette méthode le signal caractéristique de la pyridine libre est situé vers 320 ppm, lorsque cette dernière est protonée (signe de la présence d'une acidité de Brönsted) le signal est blindé vers 210 ppm. Entre ces deux signaux cela correspond à l'acidité de Lewis^[35]. Les solides présentent des signaux autour de 285-290 ppm pouvant être dus à une légère acidité de Lewis, du type présente dans des zéolites échangées comme Sn-MFI. Cependant une très légère différence de déplacement chimique est observée entre ces 2 échantillons (1.7ppm). Cette observation n'est pas significative pour valider une différence réelle d'acidité entre les deux matériaux.

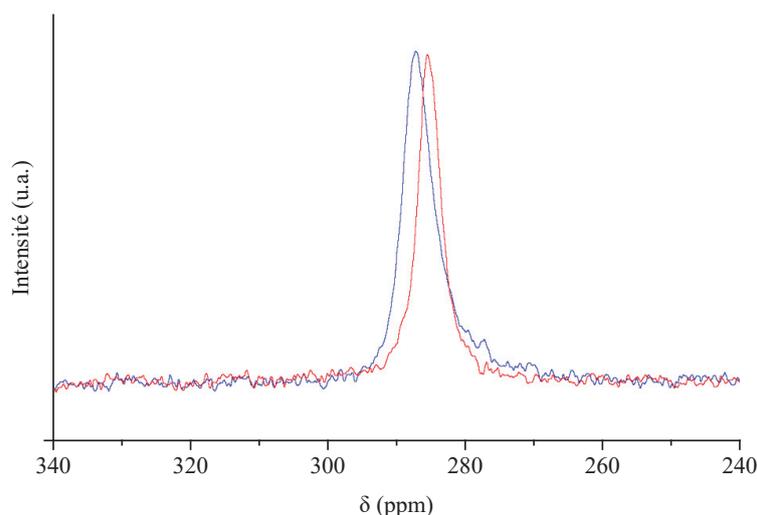


Figure 3.25: Caractérisation par RMN solide ^{15}N pyridine sur 30% $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ (—) et 30% WC/AC (—)

Enfin une dernière méthode plus traditionnelle a été utilisée par nos partenaire du projet à l'UCCS. Il s'agit de l'adsorption en phase gazeuse de NH_3 , avec un suivi par TPD. En évacuant NH_3 physisorbé, cette méthode permet une quantification des sites acides. Cette analyse a été réalisée sur les catalyseurs avant et après réaction catalytique (Tableau 3.15). $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ affiche une désorption de NH_3 de $0,0175 \text{ mmol.g}^{-1}$, montrant une faible densité de sites acides. Pour ce même catalyseur après essai catalytique (Chapitre 2 et 4) la concentration de NH_3 désorbée augmente à $0,0865 \text{ mmol.g}^{-1}$. Pour WC/AC rien n'a été détecté.

Tableau 3.15 : Analyse par NH_3 -TPD des catalyseurs 30% $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ et 30% WC/AC avant et après réaction catalytique

Catalyseur	NH_3 désorbé (mmol.g^{-1})
30% $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$	0,0175
30% $\text{W}_2\text{C}/\text{AC}$ (post-réaction)	0,0865
30% WC/AC	Non quantifiable
30% WC/AC (post-réaction)	Non quantifiable

Ces analyses de détermination d'acidité des phases carbures de tungstène tendent à montrer l'absence d'acidité, en tout cas à l'état solide après synthèse. D'après la littérature, ce sont les oxydes de tungstène qui procurent de l'acidité aux catalyseurs (notamment de Brønsted), puis au fur et à mesure de la carburation ces espèces sont réduites et des carbures sont formés, diminuant de fait l'acidité des matériaux^[36,37].

Pour résumer, il semble que l'acidité nécessaire aux étapes d'isomérisation et de coupure C-C (rétro-aldol) de la formation des glycols (Chapitre 4) n'est pas présente initialement sur les catalyseurs. Il est possible que cette acidité se forme lors de la réaction elle-même, de par les conditions réactionnelles (eau à 250 °C), pouvant oxyder en partie des espèces W en WO_x (même sous atmosphère d' H_2), connues pour présenter une acidité.

3.6. Influence du support

Parmi les supports non carbonés étudiés, le premier choix s'est porté sur la zircone. Une seconde stratégie a été de synthétiser le carbure de tungstène non supporté mais de s'en servir comme support et d'y imprégner Ni.

ZrO_2 est un support très utilisé pour la transformation de polyols^[38,39] mais peu pour l'hydrogénolyse de biomasse^[40,41]. Se présentant comme un support plus acide que le charbon actif il a semblé intéressant de l'étudier, notamment en présence de carbure. Son intérêt réside aussi dans sa stabilité dans les conditions hydrothermales utilisées. Le catalyseur 5%Ni-30% W_xC/ZrO_2 a été préparé par co-imprégnation dans les conditions standards. Sans source de carbone sur le support la réduction se passe évidemment sous un flux H_2/CH_4 à 800 °C. Seule une caractérisation par DRX a été réalisée (Figure 3.26). Parmi les 3 formes cristallines de la zircone, après ces traitements le support est composé d'un mélange des structures cubique et monoclinique avec très peu de tétragonale, qui est la phase présentant une acidité. Comme carbure, W_2C (taille de cristallites : 20 nm) est présent mais la réduction sous CH_4 produit aussi WC (42 nm) et W (16 nm) est très faiblement observé. Les tailles des cristallites sont dans les mêmes ordres de grandeur que celles des particules obtenues sur du charbon actif (Tableau 3.7).

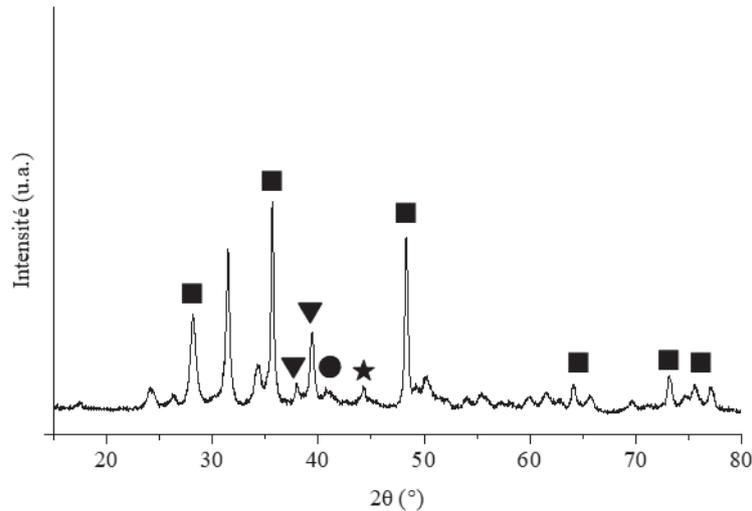


Figure 3.26 : Diffractogramme DRX du catalyseur 5%Ni-30%W_xC/ZrO₂. Signaux composés de W observés : ● W ; ▼ W₂C et ■ WC.

Le second catalyseur implique l'utilisation de carbure comme support dans le but d'évaluer l'intérêt du charbon actif comme support. C'est pour cela que le mode opératoire est différent des précédents. Tout d'abord l'hydrate de paratungstate d'ammonium est calciné à 400 °C durant 3 h pour former WO₃, qui ensuite soumis à une carburation durant 8h sous 20% CH₄/H₂ à 800 °C. Après passivation, le solide WC obtenu est imprégné avec le nitrate de nickel hexahydraté et réduit à 450 °C durant 1 h. Le catalyseur 15%Ni/WC est finalement obtenu et a été caractérisé avant l'imprégnation du Ni par DRX (Figure 3.27) et analyse BET. Le diffractogramme détecte une seule phase : WC. La contre-partie est une surface S_{BET} très faible de 12 m².g⁻¹ comme l'ont généralement les carbures métalliques massifs de ce type^[42,43] et ceci constitue un écart considérable avec le charbon actif.

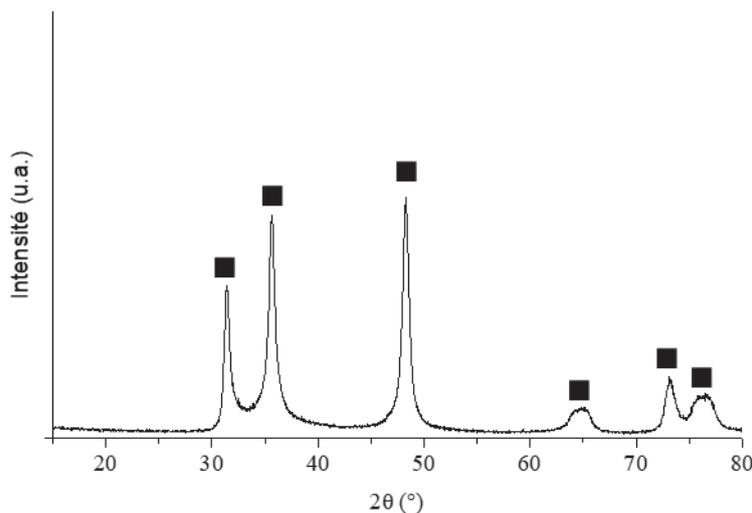


Figure 3.27 : Diffractogramme DRX du catalyseur WC. Signal observé : ■ WC.

3.7. Conclusion

Une étude détaillée sur la préparation des catalyseurs bimétalliques Ni et carbure de W déposés sur du charbon actif a été réalisée. Dans un premier temps, poussée par la littérature l'étude s'est focalisée sur l'imprégnation en une seule étape des métaux suivie de leur carburation et réduction. Avec cette méthode nous avons pu carburer efficacement le tungstène à 700 °C et ont été formées les phases W_2C , WC et l'alliage $Ni_{17}W_3$ suivant les teneurs initiales en métaux. En revanche, il a été difficile de contrôler l'avancement de la carburation et beaucoup de carbone du support est éliminé, de par la présence de Ni. Pour surmonter cette problématique, les catalyseurs ont été synthétisés par imprégnations successives. Premièrement une carburation sous H_2 à 800°C a permis d'obtenir majoritairement la phase W_2C et une seconde imprégnation avec Ni a permis d'éviter la perte partielle du support et la formation d'alliage, mais une redistribution des particules de carbures a été observée. Ensuite cette même préparation mais avec carburation sous un flux de mélange H_2/CH_4 a permis d'obtenir la forme finale du carbure, WC. Les sites carbures pouvant intervenir dans l'étape clé de coupures des liaisons carbone-carbone dans l'hydrogénolyse de lignocellulose en glycols, la différence entre ces carbures a été investiguée (analyse texturale et acidités de Lewis), sans pour autant révéler une différence notable. Les différences observées sur les surfaces des matériaux en fonction des paramètres de préparations (méthode de synthèse utilisée) sont résumées sur un dernier schéma (Figure 3.28). Une dernière partie s'est concentrée sur la synthèse de carbures non supportés, et supportés sur zircone. Les premières caractérisations ont révélé des surfaces spécifiques assez faibles comparées aux séries précédentes et une composition avec une majorité de phase WC en raison de la nécessité d'apporter une source de carbone extérieur (carburation sous H_2/CH_4). Dans le prochain Chapitre seront décrites les études de transformation de lignocellulose par hydrogénolyse en présence des différentes séries de catalyseurs présentés ici.

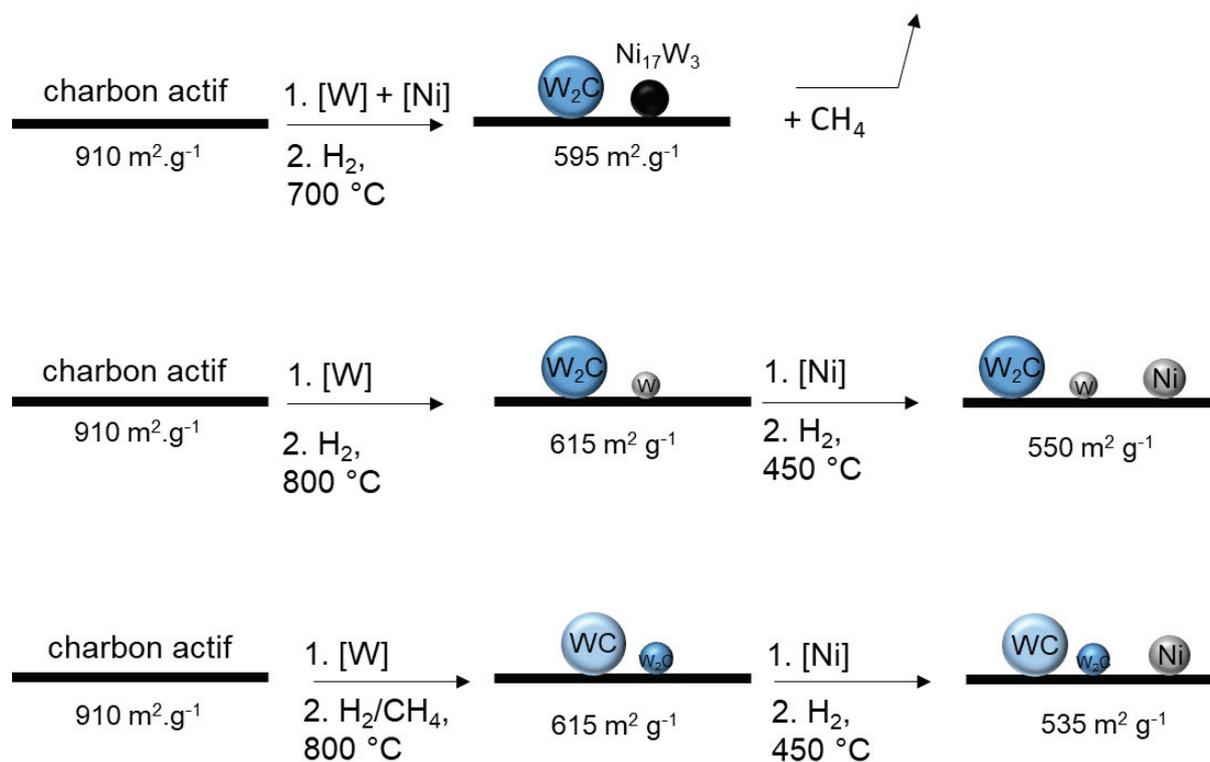


Figure 3.28 : Résumé et comparatif des différentes méthodes de synthèses et espèces présentes en surface

3.8. Références bibliographiques

- [1] M. Rivière, N. Perret, A. Cabiac, D. Delcroix, C. Pinel and M. Besson, Xylitol hydrogenolysis over ruthenium-based catalysts: effect of alkaline promoters and basic oxide-modified catalysts, *ChemCatChem*, 2017, 9, 2145–2159.
- [2] J. Pang, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 6601–6608.
- [3] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang and J. G. Chen, Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 8510–8513.
- [4] H. Jüntgen, Activated carbon as catalyst support: A review of new research results, *Fuel*, 1986, 65, 1436–1446.
- [5] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723–1732.
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57, 603–619.
- [7] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.
- [8] N. Setoyama, K. Kaneko and F. Rodriguez-Reinoso, Ultramicropore characterization of microporous carbons by low-temperature helium adsorption, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 10331–10336.
- [9] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemyer and J. G. Chen, Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts, *Catal. Today*, 2009, 147, 77–85.
- [10] C. Li, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: Simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin, *Energy Env. Sci*, 2012, 5, 6383–6390.

- [11] H. Shou, D. Ferrari, D. G. Barton, C. W. Jones and R. J. Davis, Influence of passivation on the reactivity of unpromoted and rb-promoted MO_2C nanoparticles for CO hydrogenation, *ACS Catal.*, 2012, 2, 1408–1416.
- [12] M. Zielinski, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M. Mercy and M. Bettahar, Hydrogen storage in nickel catalysts supported on activated carbon, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2007, 32, 1024–1032.
- [13] D. Mehandjiev, E. Bekyarova and M. Khristova, Study of Ni-impregnated active carbon, *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 192, 440–446.
- [14] C. Liang, F. Tian, Z. Li, Z. Feng, Z. Wei and C. Li, Preparation and adsorption properties for thiophene of nanostructured W_2C on ultrahigh-surface-area carbon materials, *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4846–4853.
- [15] G. Mühlbauer, G. Kremser, A. Bock, J. Weidow and W.-D. Schubert, Transition of W_2C to WC during carburization of tungsten metal powder, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2018, 72, 141–148.
- [16] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemeyer and J. G. Chen, Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts, *Catal. Today*, 2009, 147, 77–85.
- [17] P. Bretzler, M. Huber, A. A. Rane, R. E. Jentoft, K. Köhler and F. C. Jentoft, Selective synthesis of tungsten carbide phases W_2C and WC as hydrogenation catalysts, *J. Catal.*, 2022, 405, 60–73.
- [18] A. Shrestha, X. Gao, J. C. Hicks and C. Paolucci, Nanoparticle size effects on phase stability for molybdenum and tungsten carbides, *Chem. Mater.*, 2021, 33, 4606–4620.
- [19] Z. Roulon, J. M. Missiaen and S. Lay, Carbide grain growth in cemented carbides sintered with alternative binders, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2020, 86, 105088.
- [20] X. G. Yang and C. Y. Wang, Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 224104.
- [21] R. Kumar, S. Aydinian, R. Ivanov, L. Liu, M. Antonov and I. Hussainova, High-temperature wear performance of hBN-Added Ni-W composites produced from combustion-synthesized powders, *Materials*, 2022, 15, 1252.
- [22] K. Zhou, X. Du, L. Zhou, H. Yang, X. Lei, Y. Zeng, D. Li and C. Hu, the deoxygenation of jatropha oil to high quality fuel via the synergistic catalytic effect of Ni, W_2C and WC species, *Catalysts*, 2021, 11, 469.
- [23] P. V. Krasovskii, O. S. Malinovskaya, A. V. Samokhin, Y. V. Blagoveshchenskiy, V. A. Kazakov and A. A. Ashmarin, XPS study of surface chemistry of tungsten carbides nanopowders produced through DC thermal plasma/hydrogen annealing process, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 339, 46–54.
- [24] C. B. Rodella, D. H. Barrett, S. F. Moya, S. J. A. Figueroa, M. T. B. Pimenta, A. A. S. Curvelo and V. Teixeira da Silva, Physical and chemical studies of tungsten carbide catalysts: Effects of Ni promotion and sulphonated carbon, *RSC Adv.*, 2015, 5, 23874–23885.
- [25] A. Griboval-Constant, J.-M. Giraudon, I. Twagishema, G. Leclercq, M. E. Rivas, J. Alvarez, M. J. Pérez-Zurita and M. R. Goldwasser, Characterization of new Co and Ru on α -WC catalysts for Fischer-Tropsch reaction, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2006, 259, 187–196.
- [26] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Springer US, Boston, MA, 2011.
- [27] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang and J. G. Chen, direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts, *Angew Chem*, 2008, 4.
- [28] N. Ji, M. Zheng, A. Wang, T. Zhang and J. G. Chen, Nickel-promoted tungsten carbide catalysts for cellulose conversion: Effect of preparation methods, *ChemSusChem*, 2012, 5, 939–944.
- [29] G. Leclercq, M. Kamal, J. M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum, L. Leclercq, A. Frennet, J. M. Bastin, A. Löfberg, S. Decker and M. Dufour, Study of the preparation of bulk powder tungsten carbides by temperature programmed reaction with $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ mixtures, *J. Catal.*, 1996, 158, 142–169.
- [30] S. Decker, A. Löfberg, J.-M. Bastin and A. Frennet, Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ carburizing mixtures, *Catalysis Letters*, 1997, 44, 229–239.
- [31] Y. Li, Y. Liao, X. Cao, T. Wang, L. Ma, J. Long, Q. Liu and Y. Xua, Advances in hexitol and ethylene glycol production by one-pot hydrolytic hydrogenation and hydrogenolysis of cellulose, *Biomass Bioenergy*, 2015, 74, 148–161.

- [32] R. Ooms, M. Dusselier, J. A. Geboers, B. Op de Beeck, R. Verhaeven, E. Gobechiya, J. A. Martens, A. Redl and B. F. Sels, Conversion of sugars to ethylene glycol with nickel tungsten carbide in a fed-batch reactor: High productivity and reaction network elucidation, *Green Chem.*, 2014, 16, 695–707.
- [33] J. P. Osegovic and R. S. Drago, Measurement of the global acidity of solid acids by ^{31}P MAS NMR of chemisorbed triethylphosphine oxide, *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 147–154.
- [34] A. Zheng, S.-B. Liu and F. Deng, ^{31}P NMR Chemical shifts of phosphorus probes as reliable and practical acidity scales for solid and liquid catalysts, *Chem. Rev.*, 2017, 117, 12475–12531.
- [35] W. R. Gunther, V. K. Michaelis, R. G. Griffin and Y. Román-Leshkov, Interrogating the Lewis acidity of metal sites in beta zeolites with ^{15}N pyridine adsorption coupled with MAS NMR spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120, 28533–28544.
- [36] L. Yuan, S. Guo, Z. Li, H. Cui, H. Dong, L. Zhao and J. Wang, Ring opening of decalin over bifunctional Ni–W carbide/ Al_2O_3 –USY catalysts and monofunctional acid Ni–W oxide/ Al_2O_3 –USY, *RSC Adv.*, 2017, 7, 9446–9455.
- [37] F. Can, X. Courtois and D. Duprez, Tungsten-based catalysts for environmental applications, *Catalysts*, 2021, 11, 703.
- [38] A. Sadier, N. Perret, D. Da Silva Perez, M. Besson and C. Pinel, Effect of carbon chain length on catalytic C–O bond cleavage of polyols over Rh– ReO_x /ZrO₂ in aqueous phase, *Appl. Catal. Gen.*, 2019, 586, 117213.
- [39] J. Sun and H. Liu, Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts, *Green Chem.*, 2011, 13, 135–142.
- [40] X. Wang, L. Meng, F. Wu, Y. Jiang, L. Wang and X. Mu, Efficient conversion of microcrystalline cellulose to 1,2-alkanediols over supported Ni catalysts, *Green Chem.*, 2012, 14, 758.
- [41] J. Chai, S. Zhu, Y. Cen, J. Guo, J. Wang and W. Fan, Effect of tungsten surface density of WO_3 –ZrO₂ on its catalytic performance in hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *RSC Adv.*, 2017, 7, 8567–8574.
- [42] R. Koc and S. K. Kodambaka, Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20, 1859–1869.
- [43] E. Iglesia, F. H. Ribeiro, M. Boudart and J. E. Baumgartner, Synthesis, characterization, and catalytic properties of clean and oxygen-modified tungsten carbides, *Catal. Today*, 1992, 15, 307–337.

CHAPITRE 4 :

Hydrogénolyse de lignocellulose

4.1. Introduction

Ce chapitre concerne la transformation de la biomasse lignocellulosique brute en glycols. Les produits visés sont l'éthylène glycol (EG) et le 1,2-propylène glycol (PG). La littérature indique que ces produits peuvent être obtenus par hydrogénolyse à l'aide de catalyseurs bimétalliques supportés. Parmi eux le catalyseur Ni-W_xC/AC s'est montré assez efficace avec des conversions totales et des sélectivités en glycols jusqu'à 70% (en 30 min, 245 °C et 60 bar de H₂)^[1]. Nous avons donc voulu dans ce travail étudier en profondeur le fonctionnement de ces catalyseurs (en particulier l'influence du mode de synthèse) en essayant de relier leurs caractéristiques à leur activité. La première partie est consacrée aux travaux réalisés à partir de cellulose et les principales études y seront abordées, tels que les essais préliminaires pour définir les conditions opératoires, les performances catalytiques de tous les catalyseurs synthétisés et les études post-réactionnelles. Les parties suivantes concernent la transformation d'autres biomasses telles qu'hémicellulose et bois.

4.2. Hydrogénolyse de cellulose

La biomasse lignocellulosique étant principalement composée de cellulose (entre 30 et 60 %)^[2,3], les études ont été essentiellement réalisées sur la réactivité de ce polymère. Ainsi, en simplifiant nos travaux, cela nous a permis d'établir les conditions opératoires puis d'étudier en détails l'activité des catalyseurs.

La cellulose est constituée de chaînes linéaires de D-glucose et présente des liaisons hydrogène dans et entre les chaînes qui lui confèrent une certaine rigidité et inertie chimique. La transformation en glycols nécessite 3 étapes successives, impliquant *a priori* des sites catalytiques différents. La Figure 4.1 schématise l'hydrogénolyse en éthylène glycol. L'étape préalable est l'hydrolyse du polysaccharide en glucose, permise par de l'acidité de Brønsted.

L'étape suivante implique des coupures de liaisons carbone-carbone pour former les chaînes à 2 ou 3 carbones. Des réactions de coupures de liaisons C-C de type rétro-aldol, catalysées par des acides de Lewis sont à l'origine de ces ruptures de chaînes. Enfin, à partir du glycolaldéhyde formé, une dernière étape d'hydrogénation par catalyse métallique est nécessaire pour obtenir l'éthylène glycol.

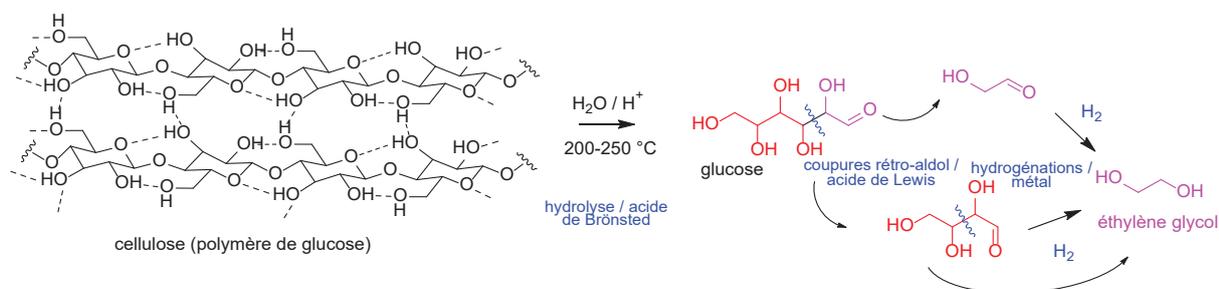


Figure 4.1 : Schéma réactionnel proposé d'hydrogénolyse de cellulose en éthylène glycol

Concernant les catalyseurs Ni-W_xC/AC on peut penser que l'acidité de Brønsted pourrait être apportée par les protons lors du chauffage de la solution aqueuse à plus de 200 °C. L'acidité de Lewis requise est apportée par le caractère métallique du carbure de tungstène, le nickel permettant l'étape d'hydrogénation.

Nous présenterons ici une étude détaillée des conditions réactionnelles et l'application des différents catalyseurs. Nous continuerons par de courtes études sur des catalyseurs impliquant d'autres métaux et supports. Nous terminerons par les analyses après réactions catalytiques et les travaux sur le recyclage des catalyseurs.

4.2.1. Conditions opératoires et expression des résultats

Les essais catalytiques ont été réalisés dans un réacteur fermé. En s'appuyant sur la littérature^[4,5] et la réalisation de quelques essais, les conditions réactionnelles suivantes ont été retenues : dans un autoclave de 100 mL sont ajoutés 0,15 g de catalyseur, 0,50 g de substrat et 50 mL d'eau. Ensuite une pression initiale de 60 bar d'hydrogène est introduite dans le système qui est mis sous agitation à 1000 tr.min⁻¹ et chauffé à 245 °C. Le temps de réaction a été fixé à 1 h. Ces conditions de références seront appliquées lors des réactions d'hydrogénolyse, sauf indication contraire pour l'étude de certains paramètres.

Les phases aqueuses obtenues sont filtrées puis analysées, par la teneur en carbone organique total (TOC) pour estimer la conversion, et par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour déterminer les rendements. Plus précisément, la conversion est calculée par la différence entre le nombre de carbone dans la cellulose et le nombre de carbone

en solution. Les résultats des différents produits obtenus sont exprimés en rendements molaires et sont calculés par le rapport entre le nombre de moles de carbone retrouvé dans chaque produit et le nombre de moles de carbone initial (voir partie expérimentale).

Généralement dans les conditions standard, une conversion presque totale de la cellulose et une sélectivité majoritaire en glycols sont observées. Quelques sous-produits sont fréquemment observés. La Figure 4.2 propose un mécanisme détaillé de l'hydrogénolyse de cellulose en glycols et les différentes réactions participant à la formation de ces sous-produits.

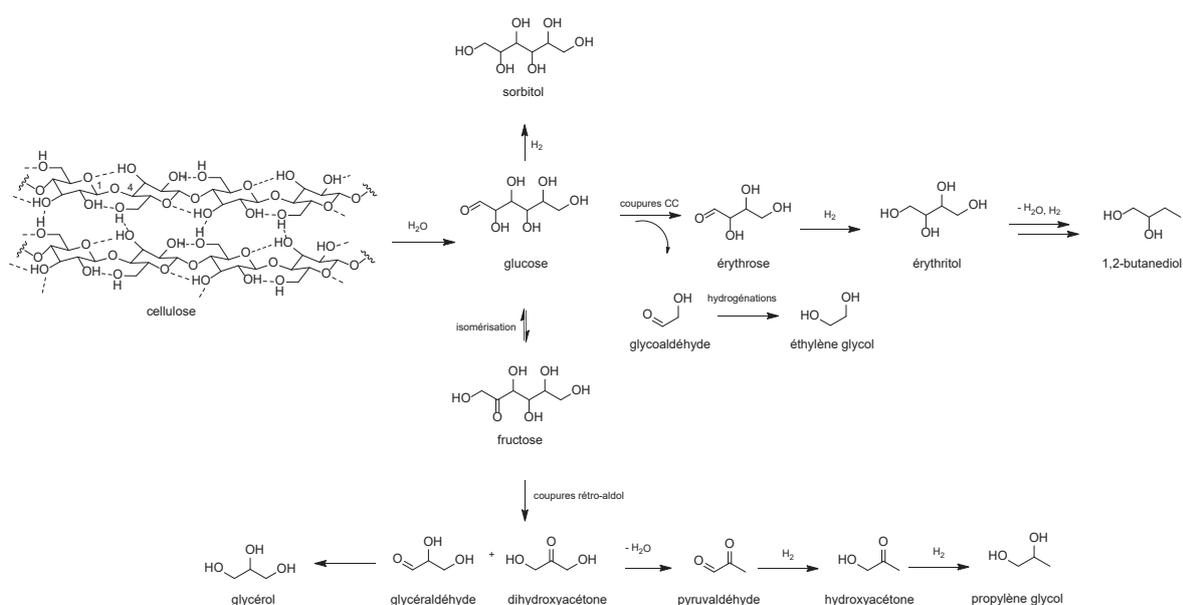


Figure 4.2 : Schéma réactionnel et produits observés lors de l'hydrogénolyse de la cellulose

En dehors des glycols, les produits observés et identifiés sur les chromatogrammes sont les suivants : le glycolaldéhyde (GA), l'hydroxyacétone (HA), le 1,2-butanediol (BG), le glycérol (GLY), l'érythritol (ERY) et le sorbitol (SOR). Les rendements molaires de ces produits seront présentés dans les tableaux et figures de résultats. Suivant les réactions d'autres sous-produits peuvent être observés en très petites quantités^[6]. Ce sont généralement des polyols similaires aux précédents. Des oligomères et des molécules gazeuses sont potentiellement formés durant les réactions^[7] mais nous n'avons pas été en mesure de les analyser.

Pour rappel, le glucose après une coupure rétro-aldol forme du glycolaldéhyde et de l'érythrose. Ce dernier forme à son tour 2 molécules de glycolaldéhyde. Ainsi, après hydrogénolyse une molécule de glucose peut produire en théorie 3 molécules d'EG. Cependant l'érythrose formé peut aussi être hydrogéné en érythritol et subir des étapes successives de

déshydratation et hydrogénation le transformant en d'autres polyols (e.g. butanetriols ou butanediols), ici seulement le 1,2-butanediol a été détecté.

Le PG est obtenu de manière similaire à l'EG. Après hydrolyse de la cellulose, le glucose obtenu peut être isomérisé en fructose^[8,9] (Figure 4.3). Le glucose sous forme pyranose est en équilibre avec le fructose sous forme furanose. Cet équilibre entre les isomères est engendré par un changement de position du carbonyle dans les hexoses, entre le premier et le deuxième carbone. Avec le fructose, la réaction de rétro-aldol produit un équilibre entre dihydroxyacétone et glycéraldéhyde. Ces produits, s'ils sont directement réduits forment du glycérol. En revanche s'ils subissent des étapes successives de déshydratations et d'hydrogénations, en passant par l'hydroxyacétone, ils vont former du PG. Enfin l'hydrogénation de ces hexoses produit principalement du sorbitol. Notons que le signal par HPLC du sorbitol peut possiblement être un mélange avec du mannitol, du talitol ou d'autres stéréoisomères d'hexols.

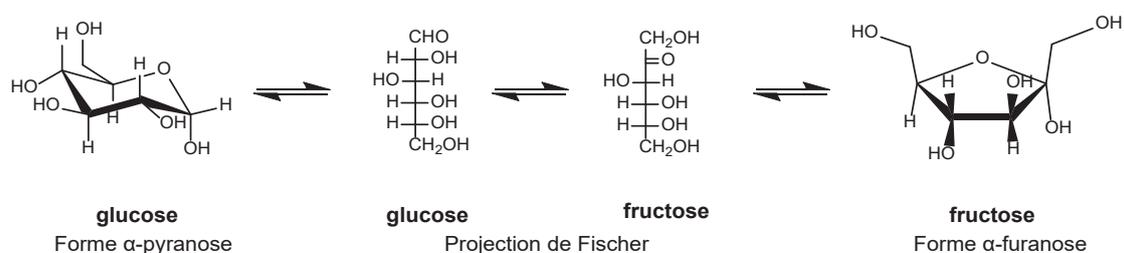


Figure 4.3 : Isomérisation du glucose en fructose

4.2.2. Études initiales

Nous avons tout d'abord réalisé quelques études préliminaires, en commençant par la réactivité de la cellulose dans les conditions opératoires sans la présence de catalyseur. Puis avec les catalyseurs obtenus par co-imprégnation des paramètres tels que le temps de réaction et la masse de catalyseur introduit ont été étudiés. Pour information les premières synthèses réalisées, inspirés de la littérature correspondaient au catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC^[10]. Puis suite aux résultats obtenus en cours de thèse, la charge en Ni dans le matériau a été augmentée à 5%, formant le catalyseur de référence. C'est pourquoi les résultats discutés dans cette partie présentent essentiellement l'utilisation de ces 2 catalyseurs. Tous les essais ont été réalisés plusieurs fois et les résultats ont globalement été reproductibles à $\pm 3\%$. Par conséquent ces petites différences de résultats ne seront pas discutées. Enfin, le but n'est pas de former l'un des glycols en particulier, nous nous intéresseront pour le moment à la production totale en glycols.

4.2.2.1. Réactivité sans catalyseur

Cette réactivité a été étudiée en variant le temps de réaction entre 1 et 5 h (Tableau 4.1). Après une 1 h, un bilan carbone de 62% est observé. Cela prouve que ces conditions permettent une conversion de la cellulose. Néanmoins la sélectivité en glycols est quasiment nulle, avec seulement 2% d'EG produits en 1 h.

Tableau 4.1 : Conversion de la cellulose et rendements molaires des produits obtenus sans catalyseurs

Temps (h)	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
1	2	0	0	0	0	0	0	0	62
3	4	0	0	1	0	0	0	0	55
5	3	0	0	5	0	0	0	0	53

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C.

Pour de plus longs temps de réaction, la conversion ne s'améliore pas et les sélectivités en glycols sont encore très faibles. Cela signifie que les conditions permettent simplement une dépolymérisation partielle de la cellulose, certainement en oligomères, associée à une liquéfaction. D'où la nécessité de l'usage de catalyseurs sélectifs pour la formation des glycols.

4.2.2.2. Réactivité avec catalyseur : influence du temps de réaction

Pour débiter les réactions catalytiques nous nous sommes intéressés à l'étude du temps de réaction. Les réactions d'hydrogénolyses étant très rapides, il est rapporté dans la littérature que des temps faibles, inférieurs à 3 h suffisent^[11,12].

Deux catalyseurs Ni-W_xC/AC ont été utilisés durant cette étude. Les résultats des essais suivant le temps de réaction sont présentés sur la Figure 4.4 pour le catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC et sur la Figure 4.5 pour le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC. Les deux catalyseurs étant préparés par co-imprégnation. Il n'y a pas de prélèvement d'échantillon durant les réactions, chaque donnée correspond à un essai différent. Bien que les 2 catalyseurs employés diffèrent de leurs charges en Ni, il ne s'agira pas ici de comparer les catalyseurs, une partie entière sur l'influence de la charge en Ni y étant dédiée plus loin dans la partie 4.2.3.

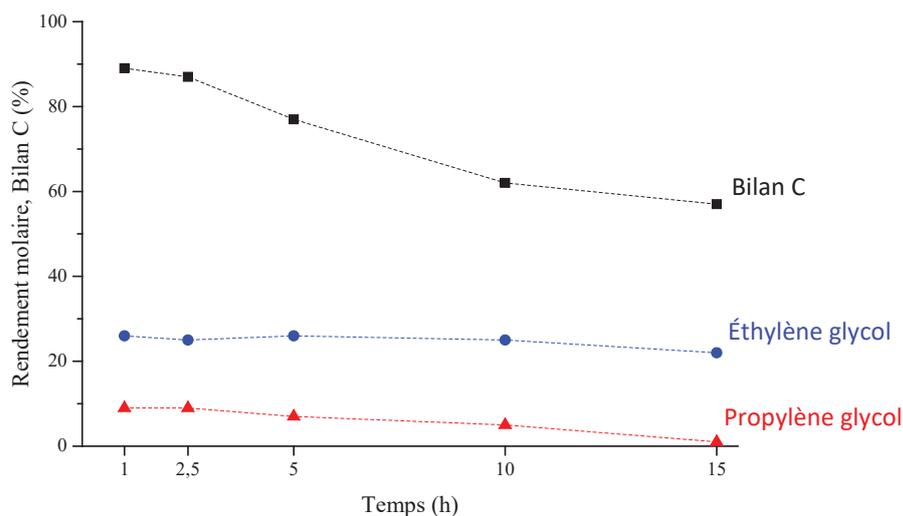


Figure 4.4 : Conversion et rendements en glycols en fonction du temps avec 2%Ni-30%W_xC/AC. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C.

Avec le catalyseur 2%Ni-30%W_xC/AC, 5 temps de réaction ont été réalisés. Dès 1 h une conversion proche 90% est atteinte puis le nombre de carbone en solution diminue au cours du temps et passe sous la barre des 60% au bout de 15 h. Cela est certainement dû à la formation de gaz quittant le milieu réactionnel liquide. Les rendements en glycols atteignent aussi un maximum dès la première heure, où 26% d'EG et 10% de PG sont obtenus. Au cours des essais, les valeurs d'EG restent stables mais une légère diminution (22%) apparaît après 15 h. Le temps a plus d'effet sur la production de PG qui diminue au fil des réactions, le rendement après 15 h est de seulement 1%.

La stabilité d'EG et de PG dans les conditions opératoires a été évaluée par des essais en présence de 2%Ni-30%W_xC/AC durant 1 h. Les résultats révèlent une stabilité parfaite d'EG avec 99% du produit de départ retrouvés en fin de réaction. Pour PG, dans les mêmes conditions, seulement 70% sont mesurés. Un second produit, le propan-1-ol est observé avec un rendement de 25%. Une partie du PG se retrouve ainsi déshydratée et hydrogénée dans les conditions de réactions. Cependant le propan-1-ol n'est pas formé ou du moins observé durant les essais catalytiques partant de cellulose (réactions longues, étapes successives de déshydratations et hydrogénations). Ces mêmes études réalisées avec des temps de réaction de 5 h affichent une dégradation plus importante des produits. En effet une perte de 13% d'EG et 64% de PG est observée. Sur la durée les produits sont déshydrogénés respectivement en éthanol et en propan-1-ol.

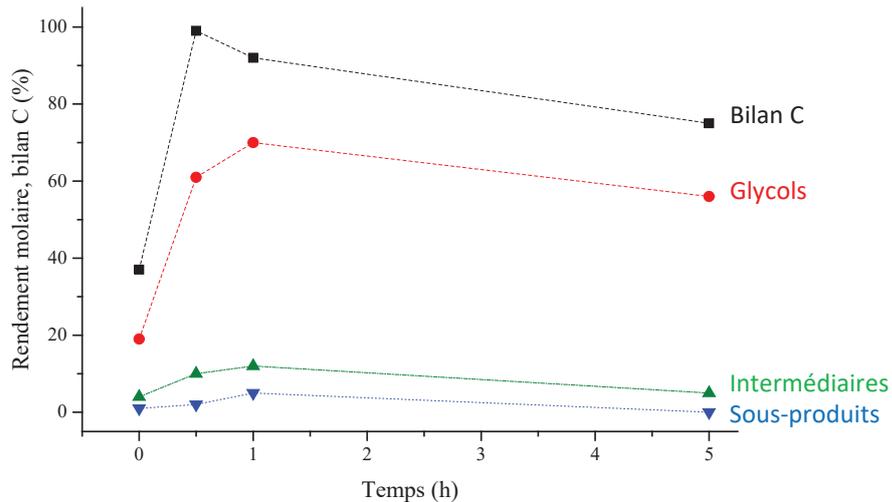


Figure 4.5 : Conversion et produits obtenus en fonction du temps avec 5%Ni-30%W₂C/AC. Intermédiaires : glycolaldéhyde et hydroxyacétone, Sous-produits : sorbitol, 1,2-butanediol, érythritol et glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,5 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C.

Avec le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC (désigné comme catalyseur de référence), une étude plus détaillée a été réalisée avec des temps plus courts (Figure 4.5). La durée nécessaire au système pour atteindre la température cible de 245 °C est d'environ 15 min. Le premier point du graphe (t = 0) relève les résultats obtenus durant cette montée en température. À ce stade, la réaction produit déjà 19% de glycols, dont 18% d'EG mais la conversion de la cellulose est encore faible (37%). Après 30 min de réaction la conversion est quasiment totale (99%). En conséquence, les rendements molaires de tous les produits augmentent considérablement, il est obtenu 55% d'EG, 6% de PG, 4% de sorbitol et 3% de BG. Après 1 h, malgré une très légère baisse du bilan carbone la hausse des rendements en glycols continue pour atteindre un total de 70% avec toujours une majorité d'EG produite (61%). À ce temps, la réaction semble être limitée par la hausse de la production en BG (6%). Les présences de GA et d'HA indiquent que la production de glycols est encore possible. Car ces deux derniers sont les ultimes intermédiaires réactionnels avant leur hydrogénation en glycols. Ainsi, une dernière réaction de 5 h a été réalisée. Mais comme attendu l'augmentation de la durée fait baisser le nombre de carbone en solution à 75% et les rendements en EG et PG (respectivement à 51 et 5%). Une baisse est également constatée sur tous les autres produits.

En conclusion de ces deux études de cas, les réactions opérées sont très rapides où dès la montée en température du système des produits sont formés. Une conversion presque totale est observée au bout de 30 min et un maximal de rendement en glycols est obtenu après 1 h de réaction. Le nombre de carbone en solution diminue au cours du temps. La baisse s'explique

par une production de molécules gazeuses. Donc même si la production de glycols augmente au cours du temps, ceux déjà formés continuent de réagir jusqu'à former ces molécules gazeuses. En conséquence la durée des prochains essais a été fixée à 1 h.

4.2.2.3. Influence de la quantité de catalyseur

Dans cette section, l'influence de la quantité de catalyseur introduit dans la réaction a été étudiée. La masse du catalyseur avait été fixée à 0,15 g^[4]. En reprenant les deux catalyseurs étudiés précédemment, cette masse a été variée. Avec 2%Ni-30%W_xC/AC des essais avec 0,30 g et 0,45 g ont été réalisés. Les rendements des glycols formés sont représentés sur la Figure 4.6.

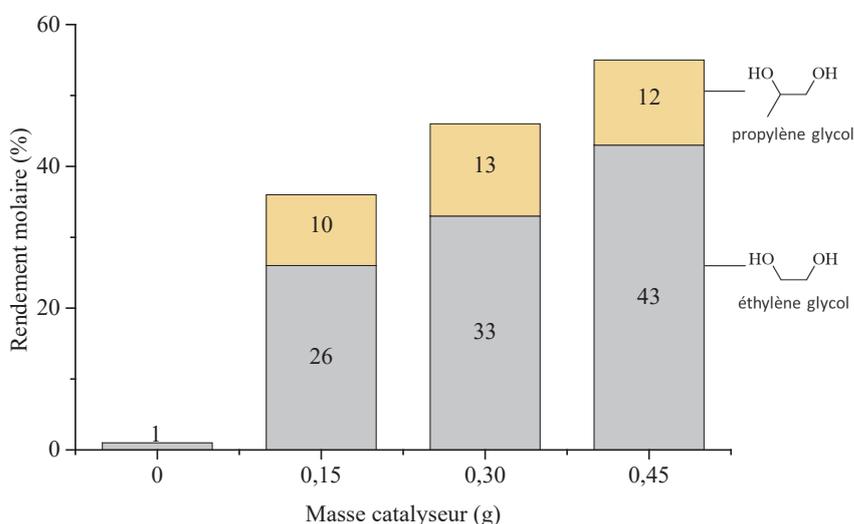


Figure 4.6 : Rendements en glycols en fonction de la quantité de 2%Ni-30%W_xC/AC. Conditions : 0,5 g cellulose, catalyseur : 2%Ni-30%W_xC/AC, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C, 1 h.

Il est formé en 1 h, 26% d'EG et 10% de PG avec une masse initiale de catalyseur de 0,15 g. En augmentant cette quantité, les résultats permettent de visualiser l'augmentation du rendement en EG, à 33% en doublant la masse (0,30 g) et jusqu'à 43% en la triplant (0,45 g). L'ajout d'une plus grande quantité de 2%Ni-30%W_xC/AC, accroissant ainsi le nombre de sites actifs, a un impact significatif sur la production d'EG. Mais avec PG ce n'est pas le même constat. En effet, sa production comparée à EG étant déjà minoritaire (10%), les rendements obtenus en augmentant la masse de catalyseur atteignent un plateau (entre 12 et 13%), la proportion EG/PG reste la même avec 0,30 g. Mais au-delà, la quantité de PG reste constante certainement car le catalyseur doit favoriser les coupures rétro-aldol à l'isomérisation glucose-fructose. Les conversions restent stables face à cette variation (environ 90%).

Ensuite, plus en détails, des essais variant la masse de 5%Ni-30%W₂C/AC ont été réalisés. Le Tableau 4.2 recense le bilan carbone et les produits obtenus en fonction des quantités de catalyseur présent. Deux nouvelles séries de résultats sont présentées, celle d'une masse inférieure et supérieure aux conditions usuelles (0,05 et 0,50 g). Ces deux essais présentent des bilans carbones assez proches à plus de 90%.

Tableau 4.2 : Rendements molaires et bilans carbone obtenus en fonction de la quantité de 5%Ni-30%W₂C/AC

Masse catalyseur (g)	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
0	2	0	0	0	0	0	0	0	62
0,05	19	4	12	14	1	3	0	3	94
0,15	61	9	3	2	6	2	2	2	96
0,50	60	5	1	0	2	2	5	1	90

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C, 1 h.

Avec 50 mg de catalyseur, il est obtenu 19% d'EG et 4% de PG. Les divers polyols restent faiblement formés mais une production élevée de GA (12%) et de HA (14%) est constatée. Cela présage que la quantité de catalyseurs lors de la réaction n'a pas été suffisante pour hydrogéner tous les intermédiaires afin de produire les glycols. Dans cette réaction, il y a une production majoritaire de produits à 3 carbones (PG + HA). Cela indique peut-être qu'avec des quantités plus faibles en catalyseur, l'isomérisation du glucose en fructose est favorisée. Il faut aussi noter qu'avant l'hydrogénation, l'intermédiaire HA est également plus stable en solution. Avec 500 mg de catalyseur, un rendement en EG de 60% est obtenu, très proche des valeurs maximales obtenues avec 0,15 g. Mais une différence est constatée avec PG à 5%, confirmant le constat précédent que la grande quantité de catalyseurs limite l'étape d'isomérisation. Des diminutions sont aussi observées sur les rendements de GA et d'HA, synonyme d'une bonne réduction des intermédiaires, grâce à une quantité de Ni plus importante. Cependant cela peut aussi engendrer des réactions d'hydrogénations plus précoces au cours du chemin réactionnel. Comme celle du glucose qui donne lieu à une augmentation de la production en sorbitol (à 5%).

4.2.3. Étude approfondie de la réactivité des catalyseurs synthétisés par co-imprégnation

Avec les deux catalyseurs étudiés jusqu'à présent, il a été également constaté une différence significative des rendements obtenus en fonction de la quantité de catalyseur utilisée et la charge en Ni dans Ni-W_xC/AC. Ainsi dans cette partie, nous avons évalué plus en profondeur ces catalyseurs, et en particulier l'effet des charges en métaux pour l'obtention de glycols. Pour cela les catalyseurs préparés par co-imprégnation dont la synthèse est décrite dans le Chapitre 3 ont été testés.

L'étude a débuté par le catalyseur monométallique, composé seulement de tungstène supporté : 30%W_xC/AC. Ensuite en gardant cette charge de carbure fixe des préparations avec jusqu'à 10% Ni ont été testées. Le bilan carbone et les rendements molaires des produits formés sont détaillés dans le Tableau 4.3. Il est observé que la conversion avec 30%W_xC/AC est légèrement inférieure (84%) à celles en présence de Ni (qui fluctue entre 95 et 98%).

Tableau 4.3 : Conversion et rendement obtenus en fonction de la charge en Ni

Catalyseur	Rendement molaire (%)							Bilan C (%)	
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR		GLY
30%W _x C/AC	6	2	4	9	0	0	0	0	84
2%Ni-30%W _x C/AC	28	10	1	5	4	1	0	1	98
5%Ni-30%W ₂ C/AC	61	9	3	2	6	2	2	2	96
10%Ni-30%W _x C/AC	55	8	2	0	5	2	5	1	95

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 235 °C, 1 h.

La carbure de tungstène permet de former seulement 8% de glycols. L'absence du Ni ayant pour rôle de catalyser la réaction d'hydrogénation, ce sont plutôt les intermédiaires non-réduits qui ont été formés (GA et HA). L'addition des glycols et de leurs intermédiaires donnent un rendement total de 21%, ce qui est nettement inférieur aux tendances suivantes. D'où la nécessité de Ni dans le milieu réactionnel pour l'obtention des glycols.

L'ajout de 2% de Ni augmente la part des glycols à 38%. 6% d'intermédiaires (GA + HA) et 4% de 1,2-butylène glycol sont observés. Avec 5% de Ni, le rendement en EG double

comparé au dernier, passant à 61%. La part de PG et des intermédiaires ne varie pas beaucoup mais plus de sous-produits sont obtenus. Enfin, avec 10% Ni, l'hydrogénation est plus efficace réduisant le rendement total des intermédiaires des glycols à 2% mais de légères diminutions en EG (55%) et en PG (8%) sont constatées. Une part de sous-produits plus important est aussi observée. Ce phénomène, déjà constaté avec l'utilisation de quantités de catalyseurs élevées, est dû à une forte présence de Ni dans le milieu, qui réduit rapidement les intermédiaires réactionnels (vers le sorbitol). Cela peut aussi être due à une dégradation des glycols.

Jusqu'à présent, le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC a présenté la meilleure efficacité catalytique pour la formation de glycols. Dans cette partie, conformément aux études du Chapitre 3, les catalyseurs ayant une charge en Ni fixe à 5% ont été utilisés. La charge en tungstène est variée avec les pourcentages suivants : 0, 15, 30 et 50% (Tableau 4.4).

Tableau 4.4 : Conversion et rendement obtenus en fonction de la charge en W

Catalyseur	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
5%Ni/AC	16	4	0	8	2	1	7	2	88
5%Ni-15%W _x C/AC	47	5	0	0	2	2	6	2	91
5%Ni-30%W ₂ C/AC	61	9	3	2	6	2	2	2	96
5%Ni-50%W _x C/AC	57	7	3	0	4	2	2	2	90

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 235 °C, 1 h.

Toutes les réactions avoisinent les 90% de bilan carbone. Le catalyseur monométallique Ni/AC produit majoritairement de l'EG (16%) suivit de HA (8%). Ce qui prouve que le Ni permet aussi de catalyser la réaction de rétro-aldol même s'il ne s'avère pas être aussi performant que le carbure. Présentant aussi un fort pouvoir hydrogénant, la formation de sous-produits notamment de sorbitol (7%) semble limiter la réaction vers les glycols. L'ajout de W, dès 15%, permet une augmentation considérable des rendements en glycols dépassants les 50%. Cependant 6% de sorbitol sont obtenus, supposant que ce ratio Ni/W est encore élevé pour permettre l'avancement de la réaction sans réduire précocement les hexoses. Effectivement avec 30-50% W_xC, les rendements totaux en glycols atteignent les 64 à 70% car la réaction est

clairement dirigée vers les glycols. La haute augmentation des charges métalliques réduit aussi considérablement la surface spécifique du catalyseur (Chapitre 3).

Après avoir constaté les effets des charges métalliques sur la préparation des catalyseurs, leur influence sur la transformation de la cellulose a été étudiée. Le catalyseur 5%Ni-30%W_xC/AC a permis d'obtenir les meilleurs résultats avec un rendement molaire en glycols de 70%. Ces résultats s'expliquent par un effet de synergie entre les deux métaux dans le catalyseur co-imprégné (partie 4.2.5).

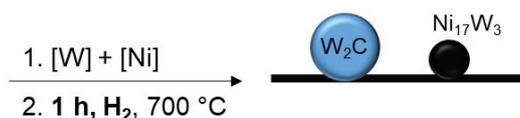
Le rôle proposé de W_xC dans la réaction est de catalyser la coupure rétro-aldol. Ceci peut être dû à des lacunes électroniques telles qu'une acidité de Lewis. La méthode de préparation des catalyseurs étudiés dans cette partie avait soulevé des problèmes d'éliminations de carbone durant la carburation, induisant la perte d'une partie du support. Cette dernière étant principalement due à la présence de Ni. La préparation des carbures au préalable, puis leur imprégnation avec Ni dans un second temps, a permis de surmonter cette difficulté. En même temps cela a permis d'avoir un meilleur suivi sur la stœchiométrie des carbures de W formés. Les résultats obtenus avec ces catalyseurs préparés par imprégnations successives sont ainsi présentés dans la partie suivante.

4.2.4. Étude des catalyseurs synthétisés par imprégnations successives

Dans cette section, les résultats obtenus avec les catalyseurs préparés par imprégnations successives sont présentés. Le déroulé des résultats suit celui de leurs synthèses. Une première étude sur les carbures supportés a été réalisée avec notamment un comparatif entre les deux carbures obtenus. Dans un second temps, après imprégnations de Ni, leurs activités bimétalliques seront étudiées et comparées.

Pour rappel, suivant les conditions de carburations (temps et gaz réducteur), deux différents carbures ont été obtenus. Chacun a une phase cristallographique prédominante, W₂C ou WC (Figure 4.7). Ces carbures supportés et ceux après imprégnations de Ni ont été testés. L'ensemble des résultats obtenus est présenté par le Tableau 4.5.

Co-imprégnation :



Imprégnations successives :

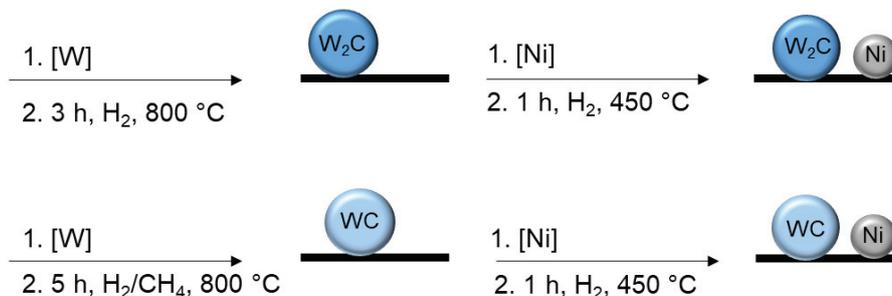


Figure 4.7 : Schéma des espèces formées en surface en fonction des préparations (5%Ni-30W_xC/AC)

Tableau 4.5 : Conversion et rendement obtenus en fonction des carbures

Formulation	Catalyseur Préparation	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
		EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
30%W _x C/AC	1 h, H ₂	6	2	4	9	0	0	0	0	84
30%W ₂ C/AC	3 h, H ₂	6	4	2	15	1	0	0	0	91
5%Ni-(30%W ₂ C/AC)	3 h, H ₂	40	8	0	2	6	0	0	0	90
30%WC/AC	5 h, H ₂ /CH ₄	2	0	1	13	0	0	0	0	82
5%Ni-(30%WC/AC)	5 h, H ₂ /CH ₄	37	4	0	10	3	1	4	1	90

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 235 °C, 1 h.

Jusqu'à présent, seuls les résultats obtenus avec le carbure formé sous 1 h d'hydrogène avaient été présentés (Tableau 4.3) (entrée 1). Ce carbure était composé d'un mélange W et W₂C. La deuxième entrée du tableau reprend ce catalyseur mais avec un temps de carburation de 3 h qui lui confère une structure majoritaire W₂C. Ce changement permet d'augmenter les rendements totaux en glycols et de ses intermédiaires de 21 à 27%. D'où l'efficacité du carbure comparé au W métallique. Le carbure WC (quatrième entrée) a été obtenu sous la réduction d'un flux de mélange CH₄/H₂. Il présente des rendements très faibles en glycols (2%) et l'essentiel des produits est sous forme d'hydroxyacétone comme avec les autres carbures.

Dans les réactions où l'hydrogénation est insuffisante, la part d'HA observée est constamment plus importante que celle de GA. Pourtant au vu des résultats catalytiques qui produisent essentiellement de l'EG, une tendance inverse serait attendue. Ces données peuvent s'expliquer par la non-stabilité de GA en solution aqueuse. En effet le glycolaldéhyde, très réactif, se retrouve en équilibre dans l'eau principalement sous forme hydrolysée ou dimérisée^[13,14]. Cette réactivité le rend très apte à réagir dans les conditions opératoires, notamment par des possibles réactions d'aldols en plus longues chaînes de sucres^[15]. L'écart entre GA et HA est notamment expliqué par une aldolisation de GA qui forme par la suite HA plus stable.

Après l'ajout de Ni sur les carbures, les rendements sont immédiatement à la hausse. Ni-(W₂C/AC) permet d'obtenir 48% de glycols (troisième entrée). Ni-(WC/AC) permet d'en obtenir moins (41%), cependant la réaction avec ce catalyseur est inachevée car une part importante de HA est observée en solution (cinquième entrée). Des résultats similaires sont observés, notamment une production majoritaire d'EG sur PG. Ces résultats ne stipulent pas une différence réelle d'efficacité entre les deux carbures supportés (voir résultats sur l'analyse d'acidité).

Avant de comparer l'activité des catalyseurs suivant leurs méthodes de préparation, l'impact des charges métalliques dans les catalyseurs préparés successivement a été suivi. Pour réaliser cette étude, 3 catalyseurs ayant un rapport Ni/W différent ont été testés (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Conversion et rendement obtenus à partir des catalyseurs préparés par imprégnations successives

Catalyseur	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
2%Ni-(30%W ₂ C)/AC	19	5	6	17	2	0	0	0	89
5%Ni-(30%W ₂ C)/AC	40	8	0	2	6	0	0	0	90
10%Ni-(50%W ₂ C)/AC	48	11	5	2	4	1	1	2	92

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 235 °C, 1 h.

La première série de résultat, avec 2% Ni forme 24% de glycols et autant de GA et HA (rendements combinés de 23%). Ce qui révèle que contrairement aux réactions rétro-aldol les réactions d'hydrogénations sont moins efficaces. Ensuite l'augmentation de la charge en Ni puis en W_2C augmente amplement les rendements de glycols jusqu'à 59%. Néanmoins ces résultats restent inférieurs à leurs équivalents obtenus par co-impregnation.

4.2.5. Discussion

Pour résumer et comparer les différents catalyseurs utilisés jusqu'à présent. Les rendements en glycols en fonction des catalyseurs sont présentés sur la Figure 4.8. Sont comparés les catalyseurs monométalliques, 30% W_2C/AC et 5%Ni/AC, le mélange physique de ces deux derniers, les catalyseurs obtenus par imprégnations successives : 5%Ni-(30% W_xC)/AC, chacun formé majoritairement d'un des carbures, W_2C ou WC, puis le catalyseur obtenu par co-impregnation 5%Ni-30% W_2C/AC .

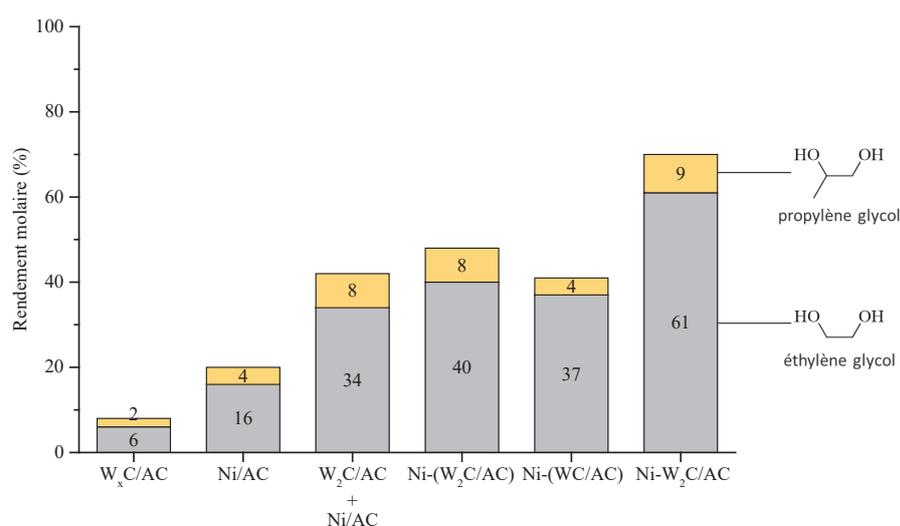


Figure 4.8 : Conversion et rendement obtenus en fonction des catalyseurs. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H_2O , 60 bar H_2 , 245 °C, 1 h.

Les deux premiers histogrammes représentent les catalyseurs monométalliques. Le premier, en l'absence de Ni, le carbure supporté n'est pas en mesure de produire plus de 8% de glycols (l'essentiel des produits étant sous forme carbonyle). Inversement, avec l'absence de carbure, Ni permet une meilleure production de glycols mais jusqu'à 20%. Le mélange physique de ces deux catalyseurs permet d'augmenter considérablement les rendements (42%), grâce à la complémentarité de ces deux sites catalytiques. Ensuite, le catalyseur bimétallique préparé par imprégnations successives n'augmente (avec W_2C) que très légèrement la

sélectivité et un maximum de 48% est observé. L'équivalent co-imprégné de ce catalyseur permet d'obtenir les meilleurs rendements en glycols (70%). Ainsi pour ce dernier, les résultats mettent bien en valeur l'efficacité du système bimétallique et l'effet de synergie entre Ni et W_2C ^[10].

4.2.6. Étude avec d'autres métaux et supports

Au cours des travaux, nous avons en grande partie étudié la préparation, la caractérisation et l'application de ces catalyseurs bifonctionnels de type Ni- W_xC/AC . En partant de ce modèle, de nouveaux catalyseurs différents de par leurs supports ou les métaux utilisés ont été préparés. L'activité de ces nouveaux catalyseurs est présentée dans cette section.

Tous les résultats obtenus à l'aide de ces nouveaux catalyseurs sont présentés dans le Tableau 4.7. Comparés aux catalyseurs précédents, ces nouveaux diffèrent par les supports (charbon actif dopé à l'azote AC-N, ZrO_2 et carbure seul), la préparation (W non carburé) et les métaux (Ru) employés.

Tableau 4.7 : Conversion et rendement obtenus en fonction des catalyseurs utilisés

Catalyseur	Rendement molaire (%)								Bilan C (%)
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY	
5%Ni-30% $W_xC/AC-N$	24	8	4	7	3	0	0	2	97
5%Ni-30% W_xC/ZrO_2	10	10	0	2	3	1	3	2	72
15%Ni/WC	14	2	13	9	0	0	0	0	85
5%Ni-30%W/AC	20	4	2	15	0	1	0	0	100
5%Ru-30% W_xC/AC	47	6	1	0	0	1	2	1	91

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H_2O , 60 bar H_2 , 245 °C, 1 h.

Dans le cadre du projet ANR CatReMo, plusieurs catalyseurs dopés à l'azote ont été préparés par nos partenaires de l'UCCS. Celui préparé à partir de chitosane a été retenu pour le comparer au charbon actif commercial utilisé à IRCELYON. Leur méthode de préparation, bien que similaire à la nôtre se retranscrit sur les résultats (première entrée) avec des rendements plus faibles en glycols (32%). La caractérisation par DRX (Figure 4.9) présente une cristallographie similaire au catalyseur de référence (Chapitre 3). Cet écart de rendement peut

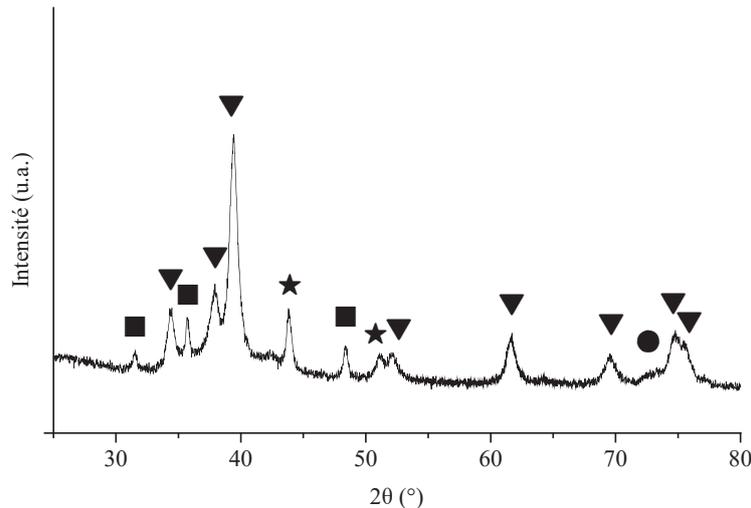
être expliqué par l'emploi d'un charbon actif différent, moins poreux et une carburation sous N₂. La présence de fonctions azotées dans le support ne semble pas améliorer les rendements. Leur utilité serait plutôt visible sur la stabilité des catalyseurs. En effet Xiao *et al.* ont démontré que la présence de N (par addition de phénanthroline) sur la silice du catalyseur Ni-W/SiO₂ présentait plusieurs avantages : augmentation de l'activité catalytique, de la sélectivité en glycol et de la stabilité du catalyseur prouvée par des essais de recyclages^[16].

Comme alternative aux supports carbonés, ZrO₂ a été utilisée (deuxième entrée), en raison de sa stabilité reconnue en conditions hydrothermales. Ce catalyseur a été beaucoup moins efficace avec seulement 20% de glycols obtenus, notamment dû à une moindre surface spécifique du matériau (41 m².g⁻¹). Néanmoins il est noté qu'autant de PG que d'EG est formé, différemment de ce qui a été vu jusqu'à présent. Ceci est probablement dû à l'isomérisation du glucose grâce à l'acidité supplémentaire apportée par ce support oxyde.

Le catalyseur 5%Ni-30%W/AC (quatrième entrée) aperçu à partir de 550 °C (DRX *in situ*, Chapitre 3) présente un mélange de phases de tungstène : WO₂ et W. Il permet de convertir totalement la cellulose mais 24% de glycols sont produits avec une grande part d'intermédiaires (HA + GA = 17%).

Nous avons aussi étudié le carbure lui-même en tant que support (troisième entrée). Ni/WC présente aussi des rendements plus faibles (17%) comparé à la référence. L'hypothèse de la faible surface spécifique (de l'ordre 10 m².g⁻¹) est aussi valable ici, cependant beaucoup plus d'intermédiaires sont produits (GA + HA = 22%) soulignant le fait que la réduction est moins efficace dans ces conditions de réaction d'une heure.

Concernant d'autres métaux hydrogénants, nous avons testé le ruthénium (les caractérisations des matériaux à base de ce métal sont présentées dans le Chapitre 5). 5%Ru-30W_xC/AC permet d'obtenir de très bon rendement avec plus de 53% de glycols produits. Cependant une meilleure synergie du carbure de W avec Ni est observée.



*Figure 4.9 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs 5%Ni-30%W₂C/AC-N.
Pics observés : ● W ; ▼ W₂C ; ■ WC et ★ Ni₁₇W₃.*

4.2.7. Stabilité des catalyseurs et recyclage

Après les essais catalytiques dans les conditions standards, les catalyseurs 2%Ni-30%W_xC/AC et 5%Ni-30%W_xC/AC ont été récupérés, lavés et caractérisés par DRX.

La Figure 4.10 représente les diffractogrammes de ces catalyseurs avant et après réactions. Sur ces diffractogrammes, il est remarqué une légère diminution de l'intensité des signaux comparés à ceux obtenus après synthèses. La taille des cristallites de W et W₂C diminue de plus de moitié après réaction. La différence la plus marquante est la diminution considérable (entre c et d), voire la disparition (entre a et b) du signal propre à l'alliage Ni-W. Néanmoins, aucun changement de phase, ni de grossissement de particules ne sont constatés.

Concernant les catalyseurs préparés par imprégnations successives (Figure 4.11), pour 5%Ni-(30%WC/AC), le constat précédent est fait pour les phases WC, par contre le signal de Ni change et témoigne du grossissement des particules.

En revanche pour 5%Ni-(30%W₂C/AC), la redistribution des espèces en surface observées lors de sa caractérisation (Chapitre 3) se poursuit jusqu'à observer une surface presque amorphe avec seulement de l'oxyde de tungstène. WO_x est observé au détriment du carbure. W₂C étant moins stable que WC et semble s'oxyder plus facilement.

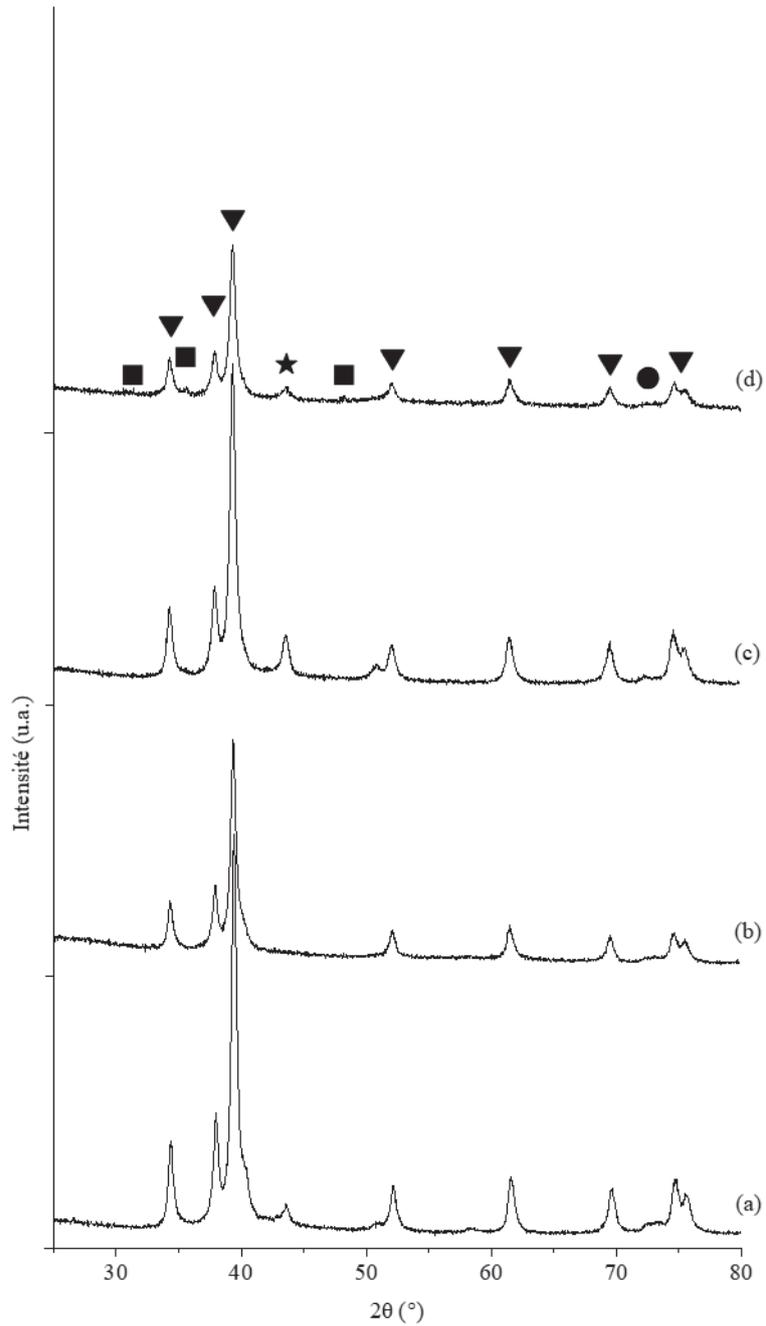


Figure 4.10 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs 2%Ni-30%W_xC/AC avant réaction (a), post-réaction (b) et du catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC avant (c) et après réaction (d). Pics observés : ● W ; ▼ W₂C ; ■ WC et ★ Ni₁₇W₃.

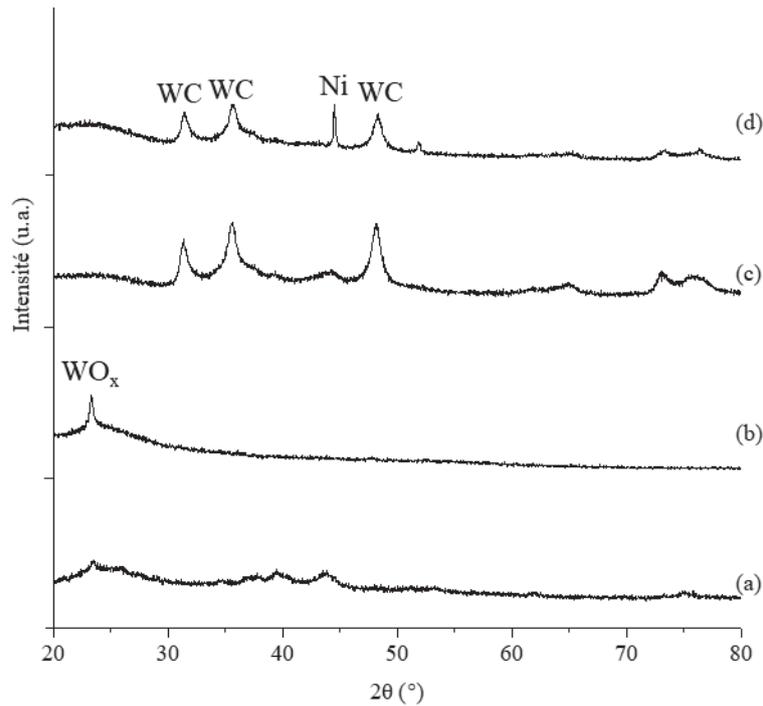


Figure 4.11 : Diffractogrammes des catalyseurs 5%Ni-(30%W₂C/AC) avant réaction (a), post-réaction (b) et du catalyseur 5%Ni-(30%WC/AC) avant (c) et après réaction (d).

Ensuite les solutions réactionnelles dans lesquelles ces mêmes catalyseurs ont été récupérés, ont été analysées par ICP-OES. Le Tableau 4.8 présente les taux de lixiviations. Les résultats témoignent d'une lixiviation plus ou moins importante des métaux supportés dans les conditions réactionnelles. Notamment Ni, avec jusqu'à 22% de perte suivant les préparations. La lixiviation de W est moins importante, inférieure à 8% de perte. Cependant, il est constaté que l'augmentation de la charge en Ni et W n'augmente pas proportionnellement la lixiviation. En revanche, la lixiviation du catalyseur préparé par imprégnations successives Ni-(W₂C/AC) est nettement supérieure à ceux co-imprégnés. Visiblement le Ni est plus stable sur les catalyseurs formés par co-imprégnation. Une explication possible serait la présence de l'alliage Ni-W qui stabiliserait une partie du Ni. Cependant, il n'a pas été possible à ce jour de déterminer la proportion de Ni impliqué dans cet alliage et donc de relier quantitativement cette donnée aux valeurs de lixiviation. D'un autre côté, la lixiviation du catalyseur préparé par imprégnations successives Ni-(WC/AC) semble être légèrement moins prononcée pour Ni et concernant W il indique la valeur la plus basse observée.

Tableau 4.8 : Taux de lixiviation de métaux dans les solutions réactionnelles

Catalyseur	Taux de lixiviation	
	Ni (%)	W (%)
2%Ni-30%W _x C/AC	11,5	4,7
2%Ni-30%W _x C/AC (0,30 g)	12,0	6,9
5%Ni-30%W ₂ C/AC	9,2	4,5
5%Ni-(30%W ₂ C/AC)	21,5	8,1
5%Ni-(30%WC/AC)	13,8	2,9

Ces solutions post-réactionnelles présentant des métaux en phase aqueuse en raison de la lixiviation ont été utilisées en tant que solution de départ lors de prochains essais, sans rajout de catalyseur solide. Les résultats ont montré qu'il n'y avait pas d'activité catalytique de ces métaux en phase homogène.

Le recyclage des 2 catalyseurs préparés différemment a été étudié sur 3 cycles d'essais. Les catalyseurs récupérés après réaction ont été rapidement utilisés et les résultats sont présentés dans le Tableau 4.9.

Avec le catalyseur de référence, les cycles de recyclages semblent seulement influencer la production d'EG (légère baisse à 51% à partir du troisième cycle). Il n'y a pas de différences notables sur les autres produits. Avec les catalyseurs préparés par imprégnations successives, les rendements chutent dès les deuxièmes cycles et les troisièmes cycles affichent des rendements en glycols presque nuls à l'avantage des intermédiaires, majoritairement HA et un peu de GA, confirmant la forte perte en Ni empêchant les étapes de réductions finales. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études de lixiviations qui soulignaient une meilleure stabilité de 5%Ni-30%W₂C/AC dans ces conditions réactionnelles.

Tableau 4.9 : Recyclage des catalyseurs 5%Ni-30%W₂C/AC

Catalyseur	Rendement molaire (%)							
	EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY
5%Ni-30%W ₂ C/AC	60	8	2	0	6	2	4	2
2 ^e cycle	58	9	3	0	5	3	6	1
3 ^e cycle	51	10	0	0	7	2	4	1
5%Ni-(30%W ₂ C/AC)	39	12	0	1	5	0	0	1
2 ^e cycle	18	3	5	13	0	0	0	0
3 ^e cycle	2	0	7	16	0	0	0	0
5%Ni-(30%WC/AC)	35	2	0	12	2	2	1	0
2 ^e cycle	10	0	2	18	0	0	0	0
3 ^e cycle	3	0	3	15	0	0	0	0

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g cellulose, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C, 1 h.

Malgré l'observation de quelques différences structurales notables dues à la méthode de préparations de ces catalyseurs (Chapitre 3), ces différences de réactivité sont vraisemblablement expliquées par la stabilité du catalyseur de référence, notamment grâce à la présence de l'alliage qui évite une lixiviation beaucoup plus importante du Ni.

4.3. Étude sur d'autres ressources

En parallèle des travaux sur la cellulose, nous avons étudiés d'une manière semblable la réactivité du xylane (polymère de xylose), une hémicellulose très abondante. Sa structure le rend valorisable en glycols et le chemin réactionnel proposé est très similaire à l'hydrogénolyse de cellulose (Figure 4.12). Les mêmes étapes clés sont mises en œuvre mais du fait de sa structure de départ, quelques différences sont observées. Le xylane, présentant moins de liaisons hydrogène est supposé s'hydrolyser plus facilement libérant du xylose. Le xylose est un sucre composé de 5 carbones, en conséquence la réaction de coupure rétro-aldol produit du glycolaldéhyde et du glyceraldéhyde. Par la suite, l'hydrogénation de ces intermédiaires forme EG et PG et la réduction directe du xylose donne le xylitol.

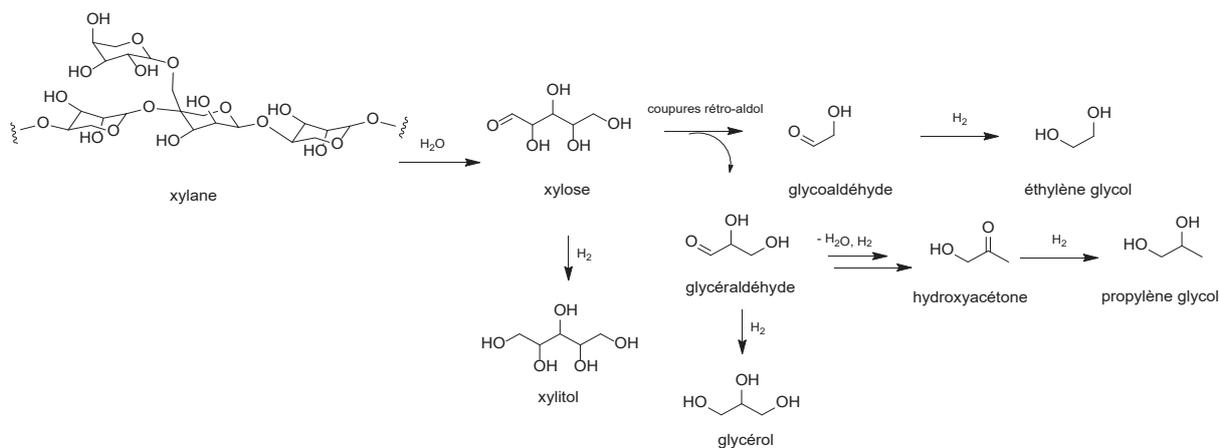


Figure 4.12 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénolyse du xylane

Le but ici étant d'étudier la possibilité à former des glycols à partir du xylane, les essais catalytiques reprennent les conditions opératoires utilisées pour la cellulose et l'essentiel des catalyseurs étudiés précédemment. Tous les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 4.10.

À première vue, les mêmes tendances qu'avec la cellulose sont observées. L'essai à blanc (première entrée) présente une faible conversion et aucun glycol n'est formé. Le nombre de carbone en solution diminue au cours du temps et les rendements totaux en glycols augmentent en fonction de la quantité de catalyseur introduite dans le système et de la charge en Ni dans les catalyseurs (deuxième à sixième entrées). Les catalyseurs formés par imprégnations successives produisent moins de glycols et celui avec le carbure WC produit plus d'intermédiaires que celui avec W₂C (septième et huitième entrées).

Néanmoins, comparé à la cellulose les bilan C et les rendements en glycols obtenus sont plus faibles. Comme précisé tout à l'heure le xylane est plus réactif que la cellulose donc vraisemblablement les conditions adaptées pour la cellulose sont trop drastiques. Le catalyseur et les conditions de références permettent d'obtenir un maximum de 44%. Peu d'intermédiaires GA et HA sont produits et la part entre les glycols obtenus est aussi différente. En effet une meilleure sélectivité en PG est observée, les rendements entre EG et PG sont plus proches et généralement plus de PG est formé. Un maximum de 26% de PG est produit. BG est aussi formé, stipulant une aldolisation de la part des intermédiaires (discuté dans la partie 4.2.4).

Tableau 4.10 : Conversion et rendement molaire obtenus en fonction des conditions expérimentales et des catalyseurs utilisés

Catalyseur	Condition		Rendement molaire (%)						Bilan C (%)
	m _{cat.} (g)	t (h)	EG	PG	GA	HA	BG	GLY	
Blanc	0	5	0	0	0	0	0	0	67
2%Ni-30%W _x C/AC	0,15	1	22	13	1	0	3	0	87
2%Ni-30%W _x C/AC	0,45	1	23	23	0	1	8	1	83
2%Ni-30%W _x C/AC	0,15	5	12	22	1	1	1	0	71
5%Ni-30%W ₂ C/AC	0,15	1	19	25	2	0	5	1	84
5%Ni-50%W _x C/AC	0,15	1	10	27	4	2	5	0	82
5%Ni-(30%W ₂ C)/AC	0,15	1	12	21	4	1	2	1	81
5%Ni-(30%WC)/AC	0,15	1	10	17	0	7	3	0	85

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g xylane, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C.

L'augmentation du PG et une baisse de la sélectivité en EG donnent lieu à des rendements plus proches ou égaux. Cela est expliqué par le mécanisme présenté où théoriquement une molécule de xylose pouvait produire une molécule de chaque glycol. En pratique, les conditions réactionnelles et les catalyseurs utilisés influent sur les sélectivités. Avec 2%Ni-30%W_xC/AC en 1 h plus d'EG est obtenu mais après 5 h de réaction la production de PG est majoritaire. Décrit lors des précédentes discussions (partie 4.2.4), ce phénomène est en partie expliqué par la stabilité des intermédiaires réactionnels. Celui de EG est plus réactif donc réagit plus rapidement mais se dégrade au cours du temps. La parité n'est atteinte que pour de plus hautes concentrations en Ni (une plus grande quantité de catalyseur ajoutée ou une charge en Ni dans le catalyseur supérieur à 5%). Ces dernières permettent d'avoir une meilleure activité catalytique en hydrogénant plus rapidement les intermédiaires.

Avant de s'intéresser aux biomasses lignocellulosiques, l'étude du xylane a été un très bon moyen de consolider nos connaissances et nos résultats obtenus avec la cellulose. Les résultats obtenus à partir des composants de la lignocellulose valorisables en glycols ont été très encourageants. L'objectif final étant la formation de glycols directement à partir de biomasse lignocellulosique brute, un bois très largement présent dans notre territoire national a été étudié. Le caractère brut étant très important lors de nos travaux, les particules de bois utilisées ont

seulement été tamisées pour obtenir une taille assez homogène. Le bois étudié provient du pin (de type résineux).

Après la cellulose, les principaux travaux ont concerné le bois de pin. Ce bois résineux à notre disposition est composé de 39% de cellulose, 29% de lignine et 18% d'hémicellulose (le reste est composé majoritairement d'eau et de cendres). L'essentiel des catalyseurs et notamment ceux présentant les meilleures activités ont été choisis pour convertir le pin. Les mêmes conditions opératoires ont été appliquées pour ces expériences. Des particules de bois ayant une granulométrie inférieure à 315 μm ont été utilisées dans un premier temps. Ensuite une étude sur l'influence de la taille des particules a été réalisée. Les rendements molaires ont été calculés sur la base des composants valorisables en glycols, soit la cellulose et l'hémicellulose. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11 : Conversion et rendement molaires obtenus à partir du bois de pin

Granulométrie du bois de pin	Catalyseur	Rendement molaire (%)							
		EG	PG	GA	HA	BG	ERY	SOR	GLY
< 300 μm	10%Ni-50%W _x C/AC	56	10	0	0	6	2	4	2
	5%Ni-(30%W ₂ C)/AC	38	13	0	4	4	0	0	1
	5%Ni-(30%WC)/AC	40	5	1	8	3	0	0	1
	5%Ni-30%WC/AC	45	11	1	0	5	1	4	0
entre 300 et 500 μm	5%Ni-30%WC/AC	45	11	1	0	4	2	7	4
entre 500 et 700 μm	5%Ni-30%WC/AC	52	10	1	0	5	2	5	2
entre 700 et 900 μm	5%Ni-30%WC/AC	32	11	0	0	4	2	6	4

EG = éthylène glycol, PG = propylène glycol, GA = glycolaldéhyde, HA = hydroxyacétone, BG = 1,2-butanediol, ERY = érythritol, SOR = sorbitol, GLY = glycérol. Conditions : 0,5 g bois de pin, 0,15 g catalyseur, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 245 °C, 1 h.

Les résultats montrent globalement de très bons rendements en glycols, proches des valeurs obtenues à partir de la cellulose, sa composante principale. La présence d'hémicellulose dans le bois améliore légèrement les rendements en PG. Les rendements obtenus dépendent toujours des charges métalliques et les préparations par imprégnations successives produisent un peu moins de glycols. Le meilleur résultat, soit la production de 66% de glycols à partir du bois de pin, est obtenu avec le catalyseur 10%Ni-50%W_xC/AC. Il est aussi constaté que l'augmentation

des tailles de particules de bois jusqu'à 500 μm ne modifie pas les rendements mais une baisse est obtenue au-delà de 700 μm . Les réactions d'hydrogénations semblent assez efficaces avec le bois vu la quantité de sorbitol et le peu d'intermédiaires carbonylés formés (sauf avec les catalyseurs préparés par imprégnations successives).

Les résultats, très proches des précédents biopolymères étudiés, sont très encourageants. En effet, il était attendu qu'une limitation de l'activité catalytique pourrait être due à la présence de lignines. Cette dernière est un biopolymère polyaromatique (Figure 4.13) et complète la structure la biomasse lignocellulosique. Étant la seule espèce renouvelable et phénolique, usuellement sa valorisation est étudiée pour former des produits aromatiques^[17,18].

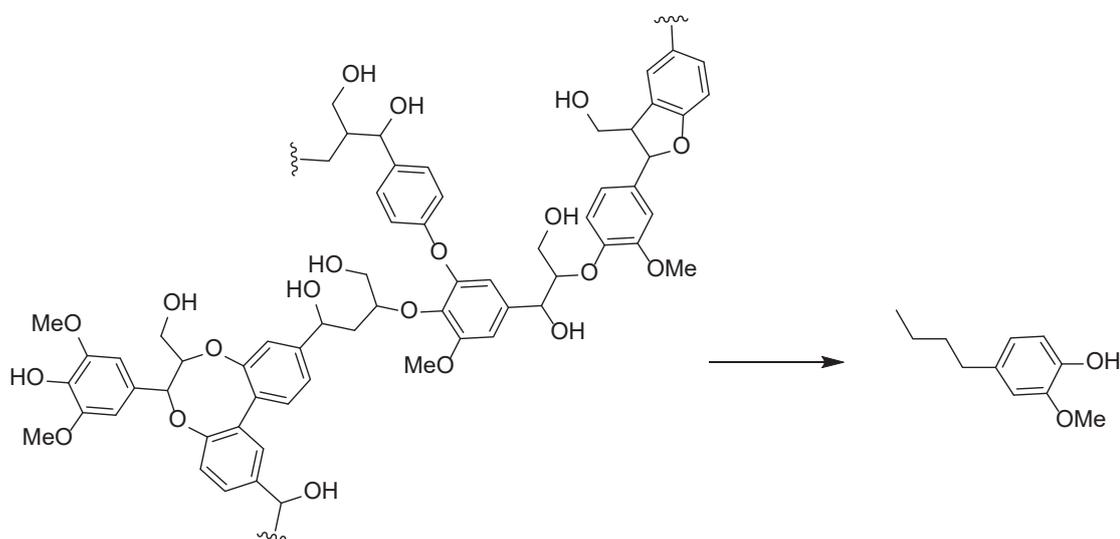


Figure 4.13 : Structure d'une lignine et du produit observé

Non soluble dans l'eau et présent jusqu'à 30% dans le bois de pin utilisé, elle a été soupçonnée de limiter la réaction en désactivant le catalyseur^[19]. Mais à ce stade, son impact ne semble pas être majeur. Il est même observé en fin de réaction des produits en phase aqueuse issus de lignines. Des molécules de type méthoxyalkylphénol ont été détectées par CPG-MS mais sans quantification. (Figure 4.13).

4.4. Conclusion

Les catalyseurs bimétalliques Ni-W_xC/AC dont la préparation et la caractérisation est présentée dans le Chapitre 3 ont été utilisés pour l'hydrogénolyse de lignocellulose en éthylène glycol et 1,2-propylène glycol. Dans une première partie une étude très détaillée à partir de cellulose a été réalisée. Les mécanismes réactionnels ont été revus, les conditions de réactions ont pu être fixées et les différents catalyseurs ont été testés. Cela a permis d'obtenir des

rendements molaires en glycols atteignant les 70% (dont très principalement de l'éthylène glycol) à 245 °C, dans des temps de réaction inférieurs à 1 heure avec le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC. Le catalyseur obtenu par co-imprégnation a été le plus sélectif, notamment grâce à sa stabilité dans les conditions hydrothermales (contre l'oxydation et la lixiviation). La présence de l'alliage n'est sûrement pas anodine, il serait intéressant de s'y pencher plus en détails. Ensuite l'étude a été portée sur une hémicellulose, le xylane. Dans les conditions précédentes, environ 45% glycols sont formés, avec cette fois une majorité de propylène glycol. Enfin, l'objectif de transformation de biomasse lignocellulosique brute a pu être atteint par la conversion de bois brute de pin brute. De très bons rendements, jusqu'à 64% de glycols sont obtenus. Dans ce cas de figure, la sélectivité dépend de la quantité de cellulose et d'hémicellulose formant le bois. La lignine présente dans le bois ne semble pas ici être un frein pour la réaction. Dans le cas des autres biomasses, les conditions établies pour la cellulose ont été appliquées. Il serait pertinent de réaliser une étude plus approfondie afin d'établir des conditions propres à chaque substrat puis d'étudier d'autres types de bois.

L'objectif final du projet consiste en la formation des dérivés aminés de ces glycols. Nos efforts dans ce sens sont présentés dans le chapitre suivant.

4.5. Références bibliographiques.

- [1] M. Zheng, J. Pang, R. Sun, A. Wang and T. Zhang, Selectivity control for cellulose to diols: Dancing on eggs, *ACS Catal.*, 2017, 7, 1939–1954.
- [2] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett and T. Welton, Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.*, 2013, 15, 550.
- [3] Y. Sun and J. Cheng, Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review q, *Bioresour. Technol.*, 2002, 11.
- [4] J. Pang, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1,2-propylene glycol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 6601–6608.
- [5] Y. Zhang, A. Wang and T. Zhang, A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol, *Chem Commun*, 2010, 46, 862–864.
- [6] M. Gu, Z. Shen and L. Yang, L. Reaction route selection for cellulose hydrogenolysis into C₂/C₃ glycols by ZnO-modified Ni-W/ β -zeolite catalysts. *Sci Rep*, 2019, 9, 11938.
- [7] X. Wang, A. K. Beine and R. Palkovits, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2019, vol. 178, pp. 173–193.
- [8] A. A. Marianou, C. M. Michailof, A. Pineda, E. F. Iliopoulou, K. S. Triantafyllidis and A. A. Lappas, Glucose to fructose isomerization in aqueous media over homogeneous and heterogeneous catalysts, *ChemCatChem*, 2016, 8, 1100–1110.
- [9] X. Li, T. Guo, Q. Xia, X. Liu and Y. Wang, One-pot catalytic transformation of lignocellulosic biomass into alkylcyclohexanes and polyols, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2018, 6, 4390–4399.
- [10] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A. L. Stottlemeyer and J. G. Chen, Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts, *Catal. Today*, 2009, 147, 77–85.

- [11] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang and T. Zhang, Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol, *ChemSusChem*, 2010, 3, 63–66.
- [12] N. Li, Y. Zheng, L. Wei, H. Teng and J. Zhou, Metal nanoparticles supported on WO₃ nanosheets for highly selective hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *Green Chem.*, 2017, 19, 682–691.
- [13] G. C. S. Collins and W. O. George, Nuclear magnetic resonance spectra of glycolaldehyde, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, 1971, 1352.
- [14] V. A. Yaylayan, S. Harty-Majors and A. A. Ismail, Investigation of the mechanism of dissociation of glycolaldehyde dimer (2,5-dihydroxy-1,4-dioxane) by FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, 1998, 309, 31–38.
- [15] T. Rajkhowa, G. B. Marin and J. W. Thybaut, A comprehensive kinetic model for Cu catalyzed liquid phase glycerol hydrogenolysis, *Appl. Catal. B Environ.*, 2017, 205, 469–480.
- [16] Z. Xiao, X. Wang, Q. Yang, C. Xing, Q. Ge, X. Gai, J. Mao and J. Ji, Fabrication of immobilized nickel nanoclusters decorated by C N species for cellulose conversion to C_{2,3} oxygenated compounds: Rational design via typical C- and N-sources, *J. Energy Chem.*, 2020, 50, 25–36.
- [17] C. Li, X. Zhao, A. Wang, G. W. Huber and T. Zhang, Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels, *Chem. Rev.*, 2015, 115, 11559–11624.
- [18] R. Ma, M. Guo and X. Zhang, Recent advances in oxidative valorization of lignin, *Catal. Today*, 2018, 302, 50–60.
- [19] C. Li, M. Zheng, A. Wang and T. Zhang, One-pot catalytic hydrocracking of raw woody biomass into chemicals over supported carbide catalysts: Simultaneous conversion of cellulose, hemicellulose and lignin, *Energy Env. Sci*, 2012, 5, 6383–6390.

CHAPITRE 5 :

Amination des glycols

5.1. Introduction

L'objectif final du projet CatReMo est de former des produits aminés directement à partir de la biomasse lignocellulosique. Par conséquent cette étude a été abordée dans cette thèse. Ce chapitre a pour but de présenter nos travaux sur l'amination des glycols précédemment obtenus. Il s'agit d'une étude que l'on peut considérer comme exploratoire car très peu de littérature existe pour cette réaction. La littérature est succinctement présentée dans une première partie, en focalisant sur l'amination de molécules oxygénées pouvant être obtenues à partir de biomasse. Il s'agira de discuter du choix des catalyseurs et des conditions expérimentales employées. Cela nous mènera ensuite aux travaux réalisés sur l'amination de glycols commerciaux, et de leurs intermédiaires. Ensuite une possible transformation en 2 étapes, de lignocellulose vers les dérivés aminés des glycols sera discutée. Dans une dernière partie nous nous pencherons sur l'amination de sucres puis nous conclurons sur les perspectives envisagées sur ce sujet.

5.2. État-de-l'Art

5.2.1. Généralités et synthèse traditionnelle

L'objectif final du projet est de former des dérivés aminés des glycols car les glycols sont très miscibles dans l'eau et cela rend leur extraction difficile. Ainsi, pour faciliter cette étape et connaissant la valeur ajoutée des produits aminés, nous nous sommes intéressés aux dérivés aminés des glycols, a priori plus facilement extractibles de leur milieu de synthèse. À partir d'EG et de PG les 5 produits possibles sont l'éthylènediamine (éthane-1,2-diamine), l'éthanolamine (2-aminoéthanol), l'aminopropan-2-ol (1-aminopropan-2-ol) l'alaninol (2-aminopropan-1-ol) et le diaminopropane (propane-1,2-diamine) (Figure 5.1).

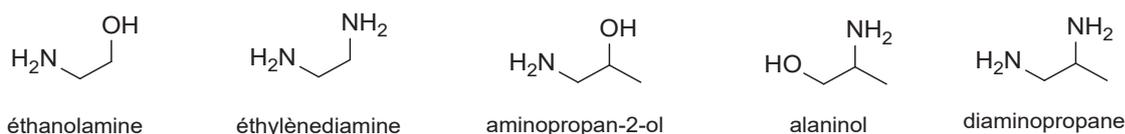


Figure 5.1 : Dérivés aminés de l'éthylène glycol et du propylène glycol

Également très demandés dans l'industrie des polymères ces produits sont majoritairement obtenus depuis la pétrochimie où les oxydes d'alcane ou les alcanes chlorés sont aminés^[1,2]. Ainsi, de la même manière que pour les glycols une grande demande énergétique est nécessaire et de nombreux sous-produits sont obtenus en aminant les glycols obtenus depuis la biomasse lignocellulosique. Pour cela des procédés à partir de glycols par catalyse homogène et hétérogène ont vu le jour^[3,4]. Des exemples par voies biologiques par la réduction d'acide aminés ont aussi été étudiés^[5].

Ces dérivés aminés sont utilisés essentiellement en tant que surfactants mais ils le sont également par l'industrie des polymères, pharmaceutique et agroalimentaire. La demande est moins forte que pour les glycols cependant ce sont des produits à plus forte valeur ajoutée (par exemple le prix de l'éthanolamine est presque le double de celui de l'EG)^[6].

La littérature est relativement peu importante sur la formation de ces amines à partir de glycols. Par catalyse hétérogène ces produits peuvent être obtenus par amination réductrice des groupements hydroxyle (Figure 5.2). Cela est réalisé en deux étapes, premièrement la fonction hydroxyle est déshydrogénée afin de former un intermédiaire carbonyle et dans un second temps une addition de l'amine est effectuée. Après élimination d'une molécule d'eau, l'imine est formée. Ce deuxième intermédiaire est hydrogéné en amine. Les sous-produits observés sont généralement issus de la condensation du substrat avec le produit obtenu. À partir de biomasses une synthèse en deux étapes peut être réalisée avec la formation de glycols ou d'intermédiaires par les réactions présentées précédemment dans ce manuscrit, suivie dans un second temps de l'amination de ces produits dans des conditions plus spécifiques. La stratégie en une seule étape induit des conditions similaires à l'hydrogénolyse. Des réactions d'hydrolyses et de coupures C-C de type rétro-aldol permettent d'obtenir du glycolaldéhyde et de l'hydroxyacétone, ensuite ces intermédiaires sont aminés. Différemment une amination préalable du sucre peut conduire à des réactions d'aminolyses réductrices. Un autre chemin réactionnel induit que les sucres obtenus après hydrolyse sont directement aminés puis les dérivés aminés C₂ et C₃ sont obtenus après coupure rétro-aldol^[7,8].

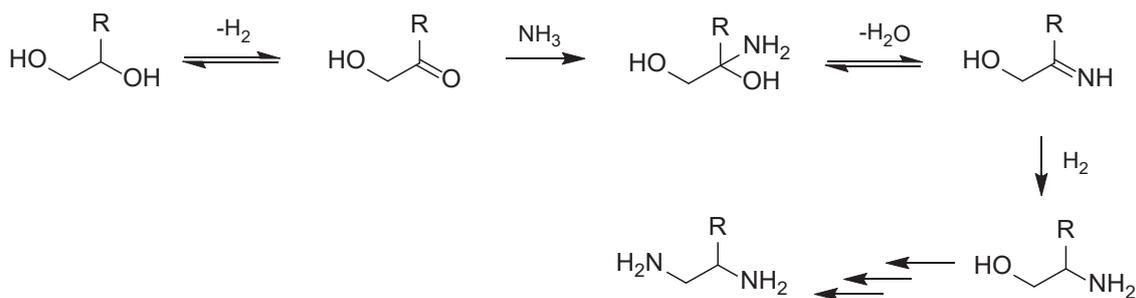


Figure 5.2 : Chemin réactionnel de l'amination réductrice des glycols ($R = H$ ou CH_3)

La présentation de la littérature concernant ces réactions d'amination a été divisée en deux parties, avec tout d'abord l'amination de molécules plus « simples » qui comprennent les aldéhydes, les cétones et les glycols. Cette étude permettra de conclure sur les conditions propices à l'amination. Dans la seconde partie sera présentée l'amination de produits directement issus de la biomasse lignocellulosique. Des exemples existent par catalyse homogène, mais nous nous sommes focalisés ici sur des réactions par catalyse hétérogène.

5.2.2. Amination de molécules simples

L'amination des alcools est difficile car une étape préalable de déshydrogénation afin d'obtenir un carbonyle est nécessaire. Concernant les glycols les conditions doivent être drastiques (Tableau 5.1). Il est donc plus judicieux de se tourner vers l'amination des intermédiaires réactionnels carbonylés (glycolaldéhyde et hydroxyacétone). Parmi ces molécules les aldéhydes sont les plus réactifs, suivis des cétones.

En se basant sur ces catégories de molécules, une variété de catalyseurs existe et différentes conditions opératoires ont été établies en catalyse hétérogène (Tableau 5.1).

Les catalyseurs ont pour rôle de faciliter l'addition d'amine puis d'hydrogéner l'intermédiaire imine formé. Cependant il est utile de se tourner vers des catalyseurs moins hydrogénants et des conditions réactionnelles légèrement moins sévères pour éviter l'hydrogénation rapide avant la formation de l'imine et qu'ils soient aussi actifs pour les déshydrogénations nécessaires. Pour cette réaction un grand nombre de métaux supportés est utilisé. Les métaux de choix semblent être comme pour l'hydrogénation Ru et Ni. Pour les supports, des oxydes sont majoritairement employés. À noter que les conditions très basiques, données par la présence des amines, risquent de limiter l'activité catalytique. Les températures sont aussi très variées et ont un fort impact sur la sélectivité des produits obtenus^[14].

Tableau 5.1 : Littérature sur l'amination réductrice d'aldéhydes, de cétones et d'alcools

Substrat	Conditions	Catalyseur	Produit	r (%)	Réf
Furfural	40 bar H ₂ , NH ₃ 16 éq, MeOH, 90 °C, 4 h	Ru/Nb ₂ O ₅	Aminofurfural	89	[9]
Glycolaldéhyde	40 bar H ₂ , 2 bar NH ₃ , NH ₃ (aq.), 75 °C, 12 h	Ru/ZrO ₂	Éthanolamine	93	[7]
2-Octanone	o-xylène, 2 bar H ₂ , 4 bar NH ₃ , 100 °C, 20 h	Pt-MoO _x /TiO ₂	2-Aminooctane	77	[10]
Hydroxyacétone	65 °C, 6 h, H ₂ 30 bar, NH ₃ (aq.)	Ru/ZrO ₂	Alaninol	26	[7]
Éthanol	190 °C, 0,9 h ⁻¹ , EtOH/NH ₃ /H ₂ (ratio molaire de 1/1/6)	Ni/Al ₂ O ₃	Éthylamine	43	[11]
Éthylène glycol	180 °C, THF, 60 bar NH ₃ , 30 bar H ₂ , 2 h	Co/ γ -Al ₂ O ₃	Éthanolamine	15	[12]
1,2-Propylène glycol	H ₂ O, NH ₃ (aq.), 180 °C, 50 bar H ₂ , 24 h	RhIn/C	Aminopropanols	26	[13]

Les gaz utilisés sont H₂ ou un mélange H₂/NH₃. Concernant les agents aminants en phase liquide, ils sont utilisés en grand excès car il y a une compétition entre l'amination et l'hydrogénation. Les agents aminants sont nombreux, le plus simple étant l'ammoniaque. Des amines aromatiques peuvent également être utilisées. Les alkylamines sont plus nucléophiles et la méthylamine semble être le meilleur compromis entre encombrement stérique et nucléophilie^[15]. Comme solvant, l'eau est utilisée mais un intermédiaire imine est produit donc l'eau risque de déplacer l'équilibre vers l'hydrolyse. C'est pour cela que sont aussi utilisés des solvants organiques comme le THF. Le méthanol semble être le bon solvant car il est protique^[15]. D'autres paramètres, tels que le pH, l'utilisation de co-solvant, le facteur temps ont aussi une influence sur la réaction^[6].

5.2.3. Amination à partir de molécules de biomasse

Le seul exemple à ce jour en lien direct avec notre sujet a été réalisé par Zhang *et al.* qui en 2 étapes ont obtenu de l'éthanolamine à partir de cellulose avec un rendement total de 10%^[7]. La première étape consiste à obtenir du glycolaldéhyde à 21% avec H₂WO₄ comme catalyseur en phase homogène, puis de l'aminer lors d'une deuxième étape avec Ru/ZrO₂ en milieu réducteur en présence d'ammoniaque.

A partir de glucose ou de sucrose, Sels *et al.* ont pu aminer ces monomère ou dimère de sucres avec de la diméthylamine^[8,16]. Les rendements obtenus atteignent les 50% en présence

de Ru/C. Cependant les auteurs concluent qu'il ne serait pas possible de remonter jusqu'à la cellulose en raison des conditions fortement basiques.

5.3. Choix des catalyseurs et des conditions opératoires

L'amination de l'éthylène glycol et du 1,2-propylène glycol par l'amine la plus simple, NH_3 , entraîne la formation de 5 produits mono ou diaminés : l'éthanolamine, l'éthylènediamine, l'aminopropan-2-ol, l'alaninol et le 1,2-diaminopropane (Figure 5.3). Des réactions secondaires engendrées par la réactivité de ces derniers peuvent former des sous-produits d'amines secondaires et tertiaires.

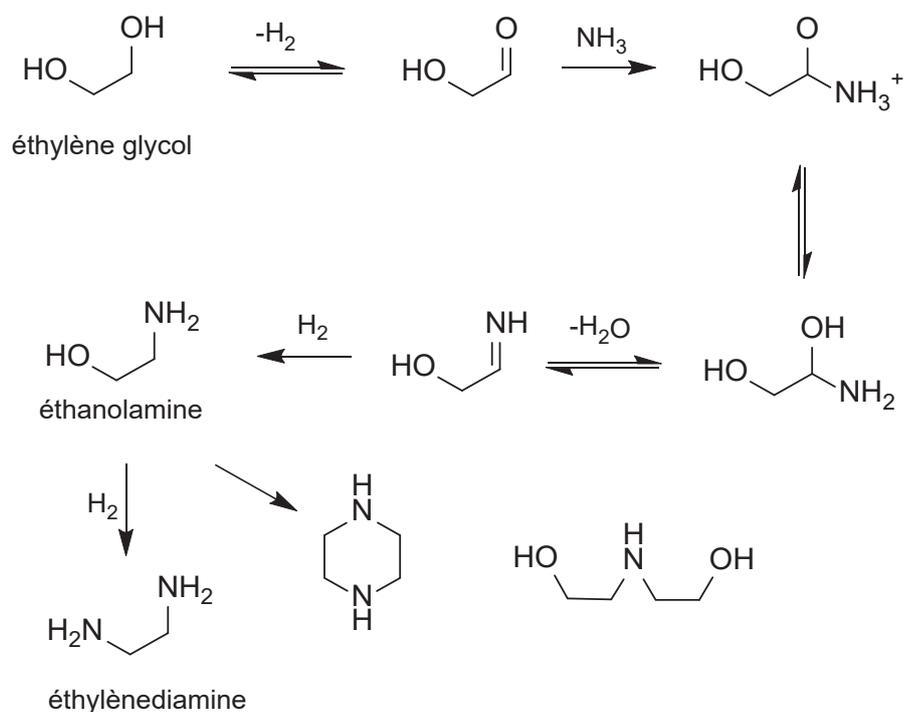


Figure 5.3 : Amination de l'éthylène glycol

L'objectif final étant de former les glycols aminés à partir des biopolymères lignocellulosiques par une réaction « tout-en-un », la priorité a été donnée aux catalyseurs jugés efficaces pour l'hydrogénolyse de lignocellulose en glycols, et voir si ceux-ci peuvent aussi permettre l'amination de manière séquentielle en présence d'un agent aminant. C'est pourquoi nous avons repris les catalyseurs supportés à base de Ni, Ru et W_xC présentés dans les chapitres précédents. L'ammoniaque aqueux a été choisi comme agent d'amination.

Parmi les catalyseurs à base de Ru utilisés, une série déposée sur du charbon actif a été caractérisée par DRX (Figure 5.4). Le diffractogramme (a) de Ru/AC (avec exactement 5,06% de Ru) montre une surface plutôt amorphe similaire à celle du charbon actif (décrit dans le Chapitre 3), cela suggère une bonne dispersion et des tailles de particules de Ru⁰ assez faible. En carburant le matériau imprégné de précurseurs de Ru et de W à 700 °C (b), du W métallique est observé. Cela montre que le Ru ne favorise pas la formation du carbure comme c'était le cas avec le Ni. Enfin, l'augmentation du programme de température de carburation à 800 °C (c) se traduit par une formation nette de la phase carbure W₂C et apparait un signal à 2θ = 43° (100% d'intensité relative, plan cristallin : (101)) (PDF 65-4033) indiquant la formation d'un alliage Ru₃W₂.

Il est important de préciser que pour cette étude, l'analyse des produits réactionnels a été d'abord envisagée par GC. Après de multiples essais de conditions analytiques (colonnes, rampes de températures, etc...) sur des solutions de produits à différentes concentrations, un étalonnage externe a pu être réalisé donnant des résultats parfaitement convenables. Cependant lorsque les solutions réactionnelles ont été analysées, de nouvelles difficultés ont été rencontrées. En effet la présence d'ammoniac résiduel donnant un fort signal a posé des problèmes de reproductibilité dans la mesure des aires des produits, rendant impossible toute analyse quantitative. Malgré plusieurs tentatives pour améliorer la situation (dégazéification préalable des échantillons, dilution, etc...), le problème n'a pas pu être résolu et cela nous a conduit vers l'analyse des milieux réactionnels par RMN en phase liquide.

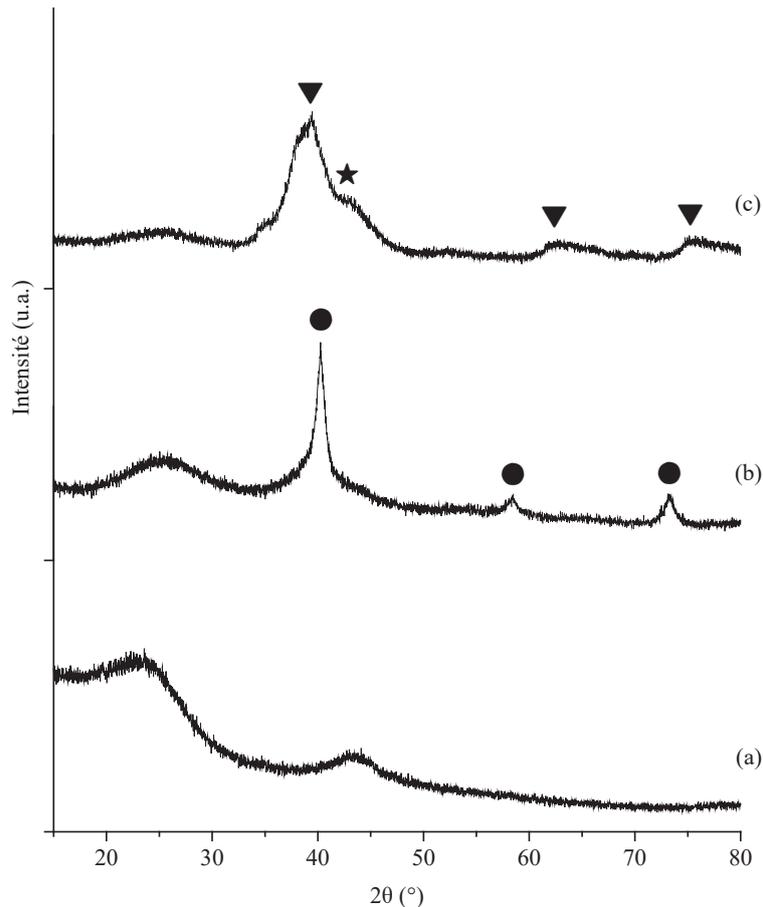


Figure 5.4 : Diffractogrammes du catalyseur 5%Ru/AC (a), 5%Ru-30%W/AC (b) et 5%Ru-30%W₂C/AC (c). Signaux observés : ● W ; ▼ W₂C et ★ Ru₃W₂.

5.4. Amination directe des glycols

Dans un premier temps, l'amination de l'éthylène glycol a été étudiée. Pour cela et à partir de données de la littérature, plusieurs catalyseurs et conditions réactionnelles ont été évalués à partir d'éthylène glycol commercial et d'ammoniaque aqueux (Tableau 5.2).

Le premier essai fut l'utilisation du catalyseur Ni/AC qui a été efficace pour l'hydrogénation de la cellulose. Le but de la réaction est dans un premier temps de déshydrogéner l'EG en glycolaldéhyde puis une amination réductrice peut avoir lieu pour produire l'éthanolamine. Des conditions proches de l'hydrogénolyse ont été employées. L'amination réductrice requiert la formation d'un intermédiaire imine (Figure 5.2) donc afin de déplacer l'équilibre vers ce dernier, une grande quantité d'équivalents molaires de NH₃ est introduite dans le milieu. Pourtant l'EG reste stable avec une conversion négligeable dans ces conditions qui ne sont manifestement pas adaptées à l'amination.

Tableau 5.2 : Réactions d'amination de l'éthylène glycol

Essai	1	2	3
Catalyseur	5%Ni/AC	5%Ru/AC	WN
Masse cellulose (g)	0,50	0,50	0,50
Masse catalyseur (g)	0,15	0,50	1
Solvant	H ₂ O	MeOH	MeOH
Nombre d'équivalent NH ₃ /EG	20	6	3
Pression de H ₂ (bar)	60	20	25
Agitation (tpm)	1000	600	900
Température (°C)	245	160	275
Temps (h)	2	16	24

Ni est un métal très utilisé dans la littérature pour ce type de réactions^[12,17] mais par la suite nous sommes orientés vers l'emploi du catalyseur Ru/AC car ce métal noble est plus stable dans ces conditions très basiques^[7,18]. Aussi, le deuxième essai reprend des conditions très différentes avec l'utilisation d'un solvant organique pour éviter l'hydrolyse de l'intermédiaire imine formé^[15, 19]. Cependant les rendements en amines ciblées restent nuls.

Enfin suivant une étude de Neylon *et al.* sur l'amination de l'éthanol^[20], les conditions ont de nouveau été modifiées et WN a été utilisé comme catalyseur. La synthèse de ce nitrure de tungstène a été précédemment étudiée dans notre laboratoire. Néanmoins la finalité reste la même et ces paramètres ne sont pas sélectifs en éthanolamine. Mais des conditions plus dures étant appliquées, un grand nombre de produits à de faibles proportions sont observés.

En conclusion, la déshydrogénation est l'étape cinétiquement déterminante pour l'amination des glycols. Mais les fonctions hydroxyle sont beaucoup plus stables que les carbonyles, ce qui rend l'amination des glycols, et des alcools en général, particulièrement difficiles. Deuxièmement l'ammoniac n'est pas l'agent aminant de choix car moins nucléophile que peuvent l'être des amines aromatiques par exemple.

5.5. Amination réductrice d'un intermédiaire réactionnel : l'hydroxyacétone

Ces quelques essais ont confirmé la littérature sur la difficulté de l'amination des glycols et nous ont dirigés vers l'amination de molécules carbonylées, qui sont les intermédiaires

réactionnels à l'éthylène et au propylène glycol dans l'hydrogénolyse de sucres, à savoir le glycolaldéhyde et l'hydroxyacétone.

Le glycolaldéhyde est une molécule très réactive (il se dimérise rapidement, s'hydrolyse dans l'eau, etc...) il est donc très difficile de l'isoler après hydrogénolyse (Chapitre 4). Ensuite des contraintes d'ordre pratique empêchent l'emploi d'une grande quantité de glycolaldéhyde (dimère) car nos conditions pour les réactions d'aminations impliquent l'utilisation d'un plus grand réacteur (300 mL) et la préparation d'une solution plus concentrée. Par conséquent, c'est l'amination de l'hydroxyacétone (HA) qui a été étudiée, menant aux produits aminés dérivés du propylène glycol (PG).

L'étude sur l'amination de l'hydroxyacétone a d'abord été menée en étudiant l'activité catalytique de 5 catalyseurs différents dans des conditions réactionnelles identiques dans un autoclave de 300 mL (Figure 5.5). La disparition des signaux propres à HA lors des différentes réactions indique une conversion totale du substrat.

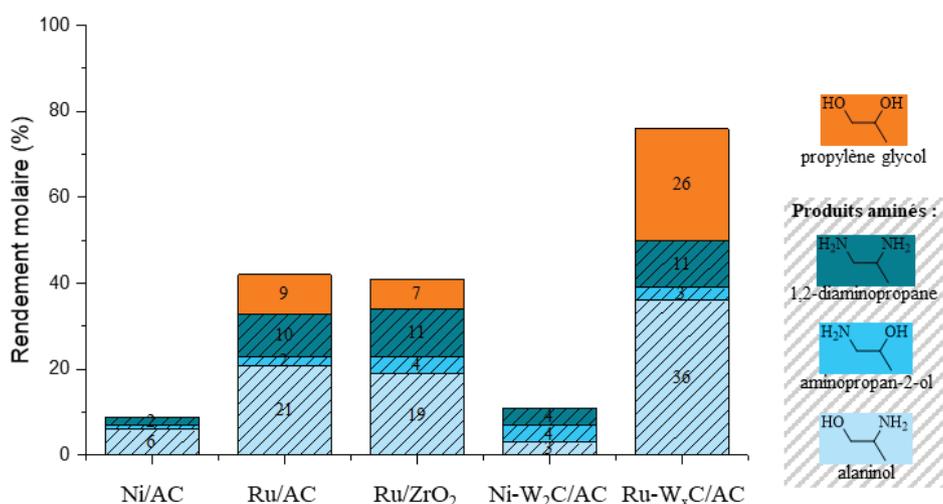


Figure 5.5: Amination de l'hydroxyacétone avec différents catalyseurs. Conditions : 10 g d'hydroxyacétone, 1 g de catalyseur, 100 mL NH_{3(aq.)}, 30 bars H₂, 125 °C, 3 h.

Les résultats expriment les rendements molaires des produits aminés formés (l'aminopropan-2-ol, l'alaninol et le 1,2-diaminopropane) et du propylène glycol. Celui-ci résulte de l'hydrogénation de l'hydroxyacétone, étant le sous-produit principal sa formation est une étape limitante (Figure 5.6). L'amination réductrice de HA avec l'ammoniaque forme l'alaninol, ainsi il est le produit majoritaire de la réaction. D'autre part, minoritairement c'est l'aminopropan-2-ol qui est formé car il nécessite une tautomérisation (par l'équilibre céto-

énolique), le lactaldéhyde (2-hydroxypropanal). Enfin, le diaminopropane est formé par une seconde amination des produits monoaminés.

Avec Ni/AC au total 9% de produits aminés sont obtenus et l'absence de PG témoigne aussi d'une hydrogénation limitée. Avec un catalyseur de type Ni-W₂C/AC la même tendance est observée mais avec une part d'alaninol plus faible. Mais cette très faible différence ne permet pas de conclure sur l'influence de la présence de W₂C sur la sélectivité de la réaction.

Si Ru est utilisé en place de Ni, une augmentation considérable des rendements en produits aminés est obtenue jusqu'à 33%, avec une répartition de 21% d'alaninol, 2% d'aminopropan-2-ol et 10% de diaminopropane. En parallèle près de 9% de PG sont produits. Le changement de support AC en zircone (Ru/ZrO₂) n'a pas d'influence sur ces résultats. Cependant avec un catalyseur de type (Ru-W_xC/AC) la part de produits aminés augmente jusqu'à 51% mais en conséquence celle de PG augmente aussi à 26%. Néanmoins parmi les répartitions il est observé que seule la sélectivité en alaninol augmente. Cela signifie qu'il n'améliore pas l'équilibre vers le lactaldéhyde et vers la formation de la diamine. À noter qu'avec ce dernier le ratio PG/produits formés est de 34% (contrairement à 21% avec Ru/AC et 17% avec Ru/ZrO₂). D'un autre côté, l'activité de W_xC/AC seul n'a pas été étudiée mais en hydrogénolyse il présentait une sélectivité assez faible en glycols due à une faible activité pour la réaction d'hydrogénation (Chapitre 4).

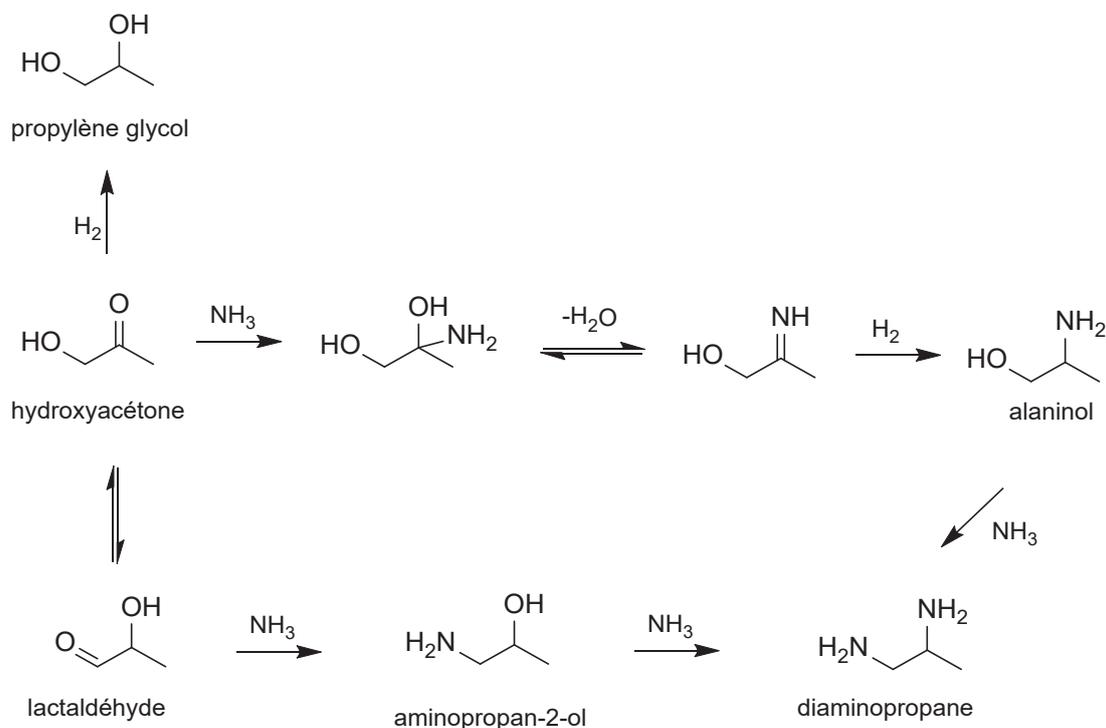


Figure 5.6 : Chemin réactionnel de l'amination réductrice de l'hydroxyacétone

Une étude plus détaillée de ce catalyseur 5%Ru-30%W_xC/AC présentant les meilleurs résultats, sur l'influence des conditions réactionnelles (temps, température, pression de H₂ et solvant) sur la sélectivité en produits aminés et en PG (Tableau 5.3) a été réalisée.

Tableau 5.3 : Amination réductrice de l'hydroxyacétone avec 5%Ru-30%W_xC/AC sous différentes conditions

Durée (h)	Température (°C)	Pression H ₂ (bar)	Solvant	Rendement produits aminés (%)	Rendement propylène glycol (%)
3	125	50	H ₂ O	47	17
6	125	50	H ₂ O	48	25
3	185	50	H ₂ O	44	16
3	65	75	H ₂ O	60	29
3	65	75	MeOH	19	35

Conditions : 10 g d'hydroxyacétone, 1 g de catalyseur, 100 mL solvant. Produits aminés = alaninol, aminopropan-2-ol et diaminopropane.

La première réaction (première entrée) est réalisée dans l'eau avec une durée de 3 h, une température de 125 °C et une pression initiale de 50 bar d'hydrogène. Ces conditions permettent une production en molécules cibles de 47% et une contrepartie en PG de 17%. Comparée à l'étude précédente l'augmentation de la pression d'hydrogène de 30 à 50 bar fait légèrement baisser le rendement en PG. Globalement dans la littérature l'effet la pression est plutôt faible^[7,15,21].

L'augmentation du temps de réaction à 6 h (deuxième entrée) n'améliore pas le rendement en produits aminés (48%). Cependant il a un léger impact sur la formation de PG (25%). PG semble donc être le produit thermodynamique.

La hausse de la température (troisième entrée) ne semble pas modifier les différentes sélectivités. En revanche la diminution de la température à 65 °C et l'augmentation de la pression de H₂ à 75 bar (quatrième entrée) augmentent les rendements en produits aminés jusqu'à 60%. Mais également la formation de PG (29%). Donc jusqu'ici la problématique est que les conditions qui favorisent la production des molécules cibles augmentent davantage la formation de PG.

Enfin le changement de solvant en méthanol (cinquième entrée) fait diminuer fortement le rendement en produits aminés (19%) tout en augmentant la part de PG (35%). Cependant le nombre d'équivalents de molécules d'ammoniacque est moins élevé dans le méthanol (plus de 2 fois moins concentré) ce qui ne permet pas de conclure sur l'influence du solvant, néanmoins

cela met en valeur l'importance d'avoir de l'amine en excès dans le milieu. A noter que l'amination du méthanol paraît peu probable dans ces conditions de température.

5.6. Amination de la biomasse lignocellulosique

5.6.1. Synthèse des intermédiaires

À la suite de l'étude sur l'amination de l'hydroxyacétone commerciale, il est question ci-dessous de travailler sur la production de cet intermédiaire réactionnel à partir de cellulose. En reprenant le modèle d'expression des résultats présentés dans le Chapitre 4, 2 séries de réactions à partir de cellulose ont été réalisées et les rendements molaires des produits suivants sont exprimés : éthylène glycol (EG), 1,2-propylène glycol (PG), glycolaldéhyde (GLY) et hydroxyacétone (HA), glycérol (GLY), butane-1,2-diol (BG), érythritol (ERY) et sorbitol (SOR).

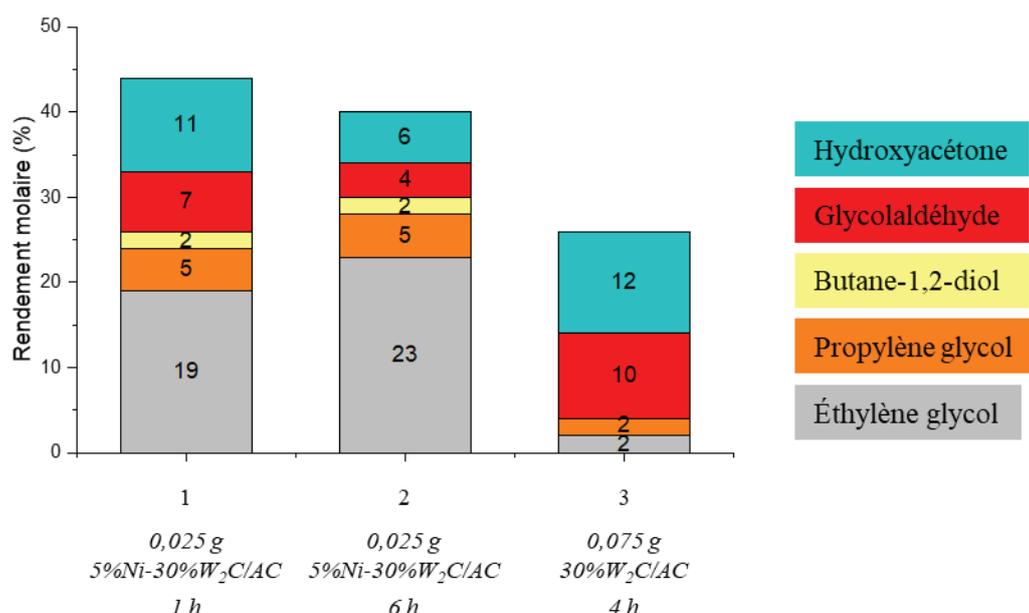


Figure 5.7 : Réactions pour la formation de glycolaldéhyde et d'hydroxyacétone à partir de cellulose. Conditions : 0,5 g cellulose, 50 mL H₂O, 60 bar H₂, 1000 tpm, 245 °C.

L'étude présentée sur la Figure 5.7 consistait à faire réagir la cellulose avec une quantité beaucoup plus faible de catalyseur (0,025 g) sous un temps de réaction plus long comparé aux réactions d'hydrogénolyse (Chapitre 4), où avec 0,15 g de catalyseur un maximum de glycols (61%) était atteint dès 30 min. L'objectif ici était de ralentir la réaction de telle manière à garder présents des intermédiaires dans le milieu réactionnel.

Sur les 2 premiers histogrammes obtenus avec des catalyseurs Ni-W₂C/AC, le constat est qu'après 1 ou 6 h la réaction donne une trop faible part d'intermédiaires (GA et HA) (entre

10 et 18% au total). Même avec une faible quantité de catalyseur, la vitesse de réaction empêche la présence en grande quantité des intermédiaires.

Sachant que la présence de Ni est grandement responsable de la dernière étape d'hydrogénation, nous avons utilisé l'équivalent sans Ni, W_2C/AC , pour le troisième essai afin de s'arrêter aux intermédiaires avant hydrogénation (GA et HA). Cela est constaté par les résultats montrant la diminution des rendements en glycols à 4% et l'augmentation des intermédiaires à 22% au total, dont 12% d'hydroxyacétone (histogramme 3).

Les études présentées dans le Chapitre 4 ont révélé l'efficacité de W_2C/AC pour l'hydrogénolyse de cellulose en hydroxyacétone. Pour en former davantage les travaux ont été poursuivis avec W_2C/AC (Figure 5.8). Sur le premier histogramme, les conditions habituelles d'hydrogénolyse établies (c'est-à-dire avec 0,15 g de catalyseur) ont permis d'obtenir 20% de HA.

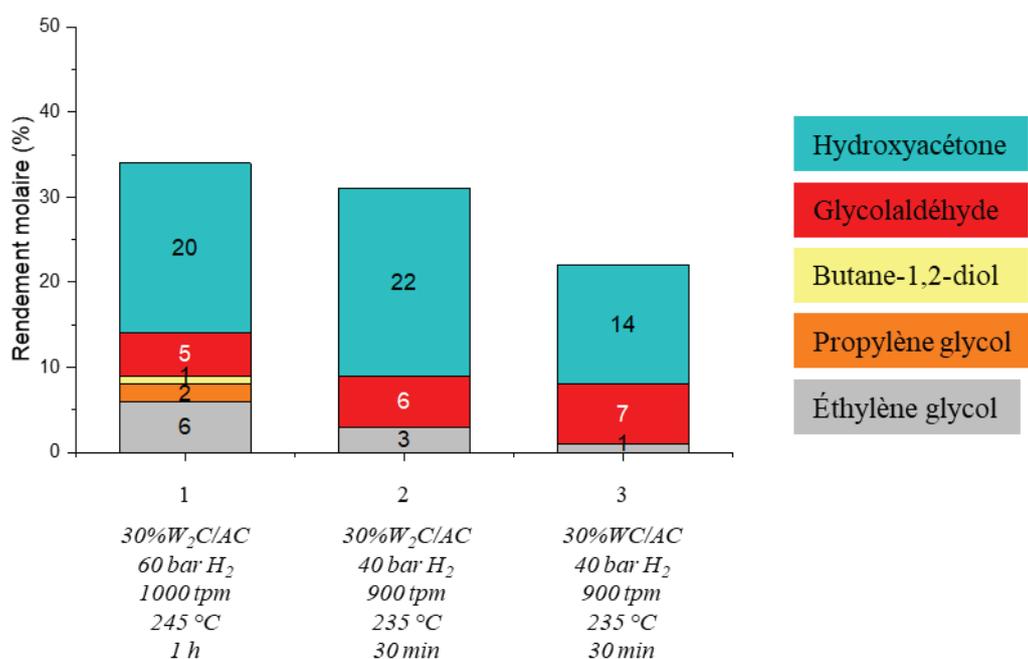


Figure 5.8 : Formation d'hydroxyacétone à partir de cellulose. Cellulose : 0,5 g, catalyseur : 0,15 g.

Sur le deuxième histogramme, les conditions opératoires ont été légèrement adoucies, avec une diminution de la température, de la pression et du temps de réaction, permettant d'augmenter légèrement le rendement en HA à 22%. Enfin, afin de comparer une nouvelle fois les deux différentes phases de carbures, la phase WC/AC a été étudiée. Cette dernière se montre moins efficace car le rendement de HA diminue à 14%. Ce qui permet de conclure une nouvelle fois que la phase WC est généralement moins sélective. Cependant des caractérisations post-

réactionnelles des catalyseurs auraient été nécessaires pour en comprendre davantage. Globalement le fait d'adoucir les conditions opératoires a permis d'améliorer le rendement en HA permettant à présent de continuer cette étude sur la formation des molécules aminées.

5.6.2. Production de dérivés aminés en 2 étapes

Suite aux travaux réalisés sur la production d'hydroxyacétone à partir de cellulose et l'amination d'hydroxyacétone commerciale, l'objectif a été d'aminer l'hydroxyacétone produite depuis la cellulose. La réaction se déroule en 2 étapes (Figure 5.9). La première est l'hydrogénolyse de la cellulose dans les conditions décrites plus haut avec l'emploi du catalyseur W_2C/AC . La seconde étape consiste à récupérer la solution réactionnelle, y ajouter de l'ammoniaque et le catalyseur $Ru-W_2C/AC$ pour la réaction d'amination réductrice.

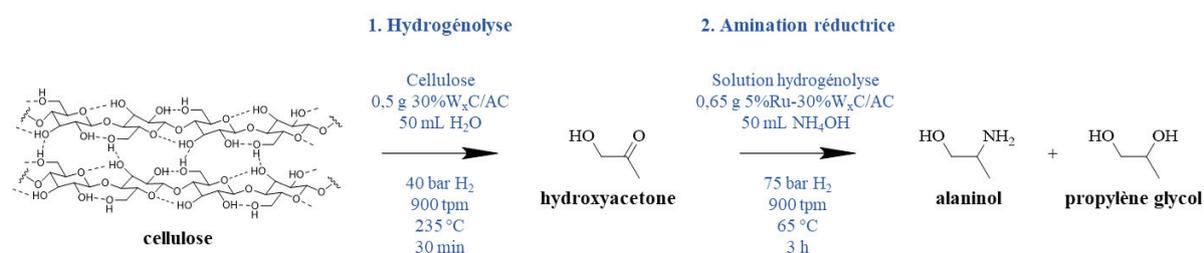


Figure 5.9 : Schémas réactionnels et conditions opératoires pour l'hydrogénolyse de cellulose et l'amination réductrice de l'hydroxyacétone obtenue

Les résultats présentés sur le Tableau 5.4 indiquent dans une première partie les rendements molaires en HA obtenus à partir de cellulose. Puis à partir de ces données, sont déterminés les rendements obtenus en alaninol et en PG à l'issue des réactions d'aminations. Durant ces travaux l'alaninol est le seul produit aminé obtenu.

Tableau 5.4 : Amination réductrice d'hydroxyacétone obtenue par hydrogénolyse de cellulose

Hydrogénolyse		Amination réductrice	
Concentration cellulose (g.L ⁻¹)	Rendement HA (%)	Rendement alaninol (%)	Rendement PG (%)
50	8	18	40
25	12	18	27

Conditions : Figure 5.9.

Lors de la première réaction, les conversions sont totales mais seulement 8% d'hydroxyacétone sont obtenus dans un premier temps. La grande concentration en cellulose (50 g.L⁻¹) comparée aux solutions des études précédentes (10 g.L⁻¹) est à l'origine de cette plus faible quantité de HA produite. Puis l'amination réductrice forme environ 18% d'alaninol, en prenant la quantité initiale d'hydroxyacétone pour le calcul du rendement. L'amination réductrice transforme cependant une quantité double d'hydroxyacétone en PG (40%). Cela diffère des résultats présentés dans le Tableau 5.2 qui montraient une meilleure sélectivité en alaninol à partir de HA commerciale. La dilution de la quantité de réactif et de NH₃ suite à l'ajout d'ammoniaque explique la grande sélectivité en PG entre les produits formés (59%). En effet dans cette solution plus diluée l'hydrolyse de l'imine formée est favorisée (Figure 5.3). Dans la deuxième réaction, en baissant la concentration de cellulose de moitié, 12% de HA sont produits. Cela n'a pas une influence significative sur la production d'alaninol (18%) mais le rendement de PG diminue (27%).

Les meilleurs résultats obtenus indépendamment entre les 2 réactions donnaient un potentiel de rendement supérieur à 13% en produits aminés à partir de cellulose. Cependant, en additionnant les rendements des 2 étapes de la transformation séquentielle, cela revient à un rendement global en alaninol d'environ de 2% à partir de cellulose. Ceci confirme bien la difficulté de la transformation même séquentielle. Il est possible que des espèces présentes lors de la première étape gênent la seconde, par exemple par un empoisonnement du catalyseur, surtout en partant des solutions les plus concentrées en cellulose. Par contre, il a été possible de rééquilibrer les sélectivités en travaillant à plus faible concentration de cellulose.

5.6.3. Amination de sucres

En parallèle, nous nous sommes intéressés à l'amination directe de sucres, toujours envers les dérivés aminés de glycols. Cela permettrait d'établir les conditions optimales pour les réactions décisives de coupure C-C et ainsi constituer une base pour remonter par la suite jusqu'à la réactivité directe de la cellulose sans passer par l'étape préalable de formation des intermédiaires comme l'hydroxyacétone. L'étude a été menée sur le fructose et le glucose. Différentes conditions ont été testées mais la plupart des essais n'ont pas donné de produits aminés. Néanmoins, deux résultats présentés dans le Tableau 5.5 montrent que les réactions de coupures C-C par rétro-aldol peuvent avoir lieu sur les sucres avec en suivant, l'étape d'amination dans une solution d'ammoniaque^[8,16]. Une multitude de produits est observée dans

la solution de réaction. La majorité correspond à des amines à longue chaîne mais 8% de produits aminés ciblés sont tout de même formés, dont 5% d'éthanolamine ce qui est plutôt encourageant.

Tableau 5.5 : Amination réductrice de sucres

Substrat	Température (°C)	Pression H ₂ (bar)	Rendement produits aminés (%)	Rendement PG (%)
Fructose	185	75	8	2
Glucose	150	60	1	1

Conditions : 1 g 5%Ru-30%W_xC/AC, 10 g substrat, 100 mL H₂O, 3 h.

Ces réactions ont été réalisées en s'inspirant des travaux de Sels *et al.* qui obtiennent entre 30 et 50% de produits aminés souhaités^[8,16], mais dans des conditions bien différentes, en particulier en utilisant des amines organiques (telle que la diméthylamine) plus nucléophiles que l'ammoniaque^[15,22].

5.7. Conclusion

À la suite des études concernant l'hydrogénolyse de lignocelluloses en glycols, dans ce dernier chapitre nous avons présenté nos travaux sur l'amination des glycols. Dans le cadre de la thèse, ayant pour objectif d'obtenir les dérivées aminées des glycols directement à partir de biomasse, des matériaux et des conditions proches de l'hydrogénolyse ont été employés. La source d'amine utilisée a été l'ammoniaque, pouvant donner lieu à 5 produits aminés.

Afin d'établir le procédé optimal, des travaux ont été menés avec différents catalyseurs et sous des conditions opératoires tout aussi variées. Les conclusions tirées dans un premier temps sont la nécessité d'un excès de molécules d'ammoniac pour déplacer l'équilibre de la réaction vers l'amination et de la même manière l'utilisation d'un solvant organique protique. Du côté des catalyseurs, Ru est privilégié dans ces conditions très basiques, notamment Ru-W₂C/AC qui fut aussi sélectif en hydrogénolyse. Seulement, les glycols sont très stables et il est assez difficile de les faire réagir car une étape préalable de déshydrogénation est nécessaire. Ces premiers essais nous ont également permis de relever la difficulté d'analyses par GC, gênées par la présence d'ammoniaque.

Ces soucis ont été surmontés, d'une part par l'étude à partir des intermédiaires carbonylés des glycols. L'hydroxyacétone déjà observée dans des solutions de réactions d'hydrogénolyse

de cellulose a été retenue. D'autre part les analyses post-réactionnelles ont été réalisées par RMN ^{13}C quantitative, méthode plus difficile à mettre en œuvre que la GC (par exemple augmentation de la concentration des substrats) mais plus satisfaisante. Les travaux d'amination réductrice de HA ont montré une conversion majoritaire en alaninol mais aussi une hydrogénation non voulue en propylène glycol significative. Suivant les conditions, Ru-W₂C/AC fut le meilleur catalyseur avec un rendement maximal de 60% en alaninol mais en contrepartie 29% de PG est produit. Toute la problématique était que l'augmentation des rendements en produits aminés provoquaient une augmentation encore plus grande en PG. Cela est lié aux conditions opératoires qui ont une influence directe sur les produits formés. Leurs influences relevées dans la littérature sont très différentes et variées, ce qui nécessiterait une étude beaucoup plus détaillée pour bien appréhender notre cas de figure.

L'hydroxyacétone peut être obtenue par hydrogénolyse de cellulose dans des conditions proches de celles présentées dans le Chapitre 4. Mais afin d'atténuer l'étape d'hydrogénation, l'utilisation de carbure seul et l'adoucissement de ces conditions opératoires permet d'améliorer les rendements. D'où l'intérêt dans ce cas aussi de poursuivre les travaux d'études sur l'optimisation des conditions.

Ainsi, après les études séparées de la production de HA depuis la cellulose et de son amination en alaninol, une stratégie en 2 étapes de production d'alaninol à partir de cellulose a été établie. Les rendements globaux obtenus comparés aux attentes furent très inférieurs. Cela peut être en partie expliqué par des modifications expérimentales (changement de réacteur et dilution). Néanmoins l'efficacité de la phase carbure a été révélée avec une sélectivité nettement inférieure en PG.

Enfin, les sucres sont à l'heure actuelle les seules sources proches de la biomasse qui ont été étudiées. L'implication de l'étape de coupures de liaisons C-C permettra de mieux comprendre l'étude future sur la biomasse. Mais dans notre cas de figure, les réactions sont vraisemblablement limitées par la source d'amine choisie, peu nucléophile. C'est pourquoi il pourrait être nécessaire de se tourner vers une source plus réactive (amine organique ou en phase gazeuse). Des sources d'amines naturelles peuvent aussi être pensées afin d'obtenir un procédé plus durable.

L'étude présentée dans ce Chapitre a été très exploratoire, d'où un manque de recul et d'analyse en profondeur. Néanmoins cela a permis d'établir des bases pour de futures études sur l'amination de biomasse. Notamment en continuant avec des études plus approfondies sur les conditions opératoires et un travail sur la stabilité des catalyseurs.

5.8. Références bibliographiques

- [1] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher and H. Höke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2000.
- [2] M. Frauenkron, J.-P. Melder, G. Ruider, R. Rossbacher and H. Höke, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2001.
- [3] J. A. Marsella, Homogeneously catalyzed synthesis of .beta.-amino alcohols and vicinal diamines from ethylene glycol and 1,2-propanediol, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 467–468.
- [4] J. Runeberg, A. Baiker and J. Kijenski, Copper catalyzed amination of ethylene glycol, *Applied Catalysis*, 1985, 17, 309–319.
- [5] F. T. Jere, J. E. Jackson and D. J. Miller, Kinetics of the aqueous-phase hydrogenation of l-alanine to l-alaninol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43, 3297–3303.
- [6] X. Chen, Y. Liu and J. Wang, Lignocellulosic biomass upgrading into valuable nitrogen-containing compounds by heterogeneous catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, 59, 17008–17025.
- [7] G. Liang, A. Wang, L. Li, G. Xu, N. Yan and T. Zhang, Production of primary amines by reductive amination of biomass-derived aldehydes/ketones, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 3050–3054.
- [8] M. Pelckmans, T. Mihaylov, W. Faveere, J. Poissonnier, F. Van Waes, K. Moonen, G. B. Marin, J. W. Thybaut, K. Pierloot and B. F. Sels, Catalytic reductive aminolysis of reducing sugars: Elucidation of reaction mechanism, *ACS Catal.*, 2018, 8, 4201–4212.
- [9] J. Bódis, L. Lefferts, T. E. Müller, R. Pestman and J. A. Lercher, Activity and selectivity control in reductive amination of butyraldehyde over noble metal catalysts, *Catal Lett*, 2005, 104, 23–28.
- [10] T. Komanoya, T. Kinemura, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, electronic effect of ruthenium nanoparticles on efficient reductive amination of carbonyl compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 11493–11499.
- [11] Y. Nakamura, K. Kon, A. S. Touchy, K. Shimizu and W. Ueda, selective synthesis of primary amines by reductive amination of ketones with ammonia over supported Pt catalysts, *ChemCatChem*, 2015, 7, 921–924.
- [12] J.-H. Park, E. Hong, S. H. An, D.-H. Lim and C.-H. Shin, Reductive amination of ethanol to ethylamines over Ni/Al₂O₃ catalysts, *Korean J. Chem. Eng.*, 2017, 34, 2610–2618.
- [13] X. Lei, G. Gu, Y. Hu, H. Wang, Z. Zhang and S. Wang, Structural requirements for chemoselective ammonolysis of ethylene glycol to ethanolamine over supported cobalt catalysts, *Catalysts*, 2021, 11, 736.
- [14] T. Takanashi, Y. Nakagawa and K. Tomishige, Amination of alcohols with ammonia in water over Rh–In catalyst, *Chem. Lett.*, 2014, 43, 822–824.
- [15] W. Faveere, T. Mihaylov, M. Pelckmans, K. Moonen, F. Gillis-D'Hamers, R. Bosschaerts, K. Pierloot and B. F. Sels, Glycolaldehyde as a bio-based C₂ platform chemical: Catalytic reductive amination of vicinal hydroxyl aldehydes, *ACS Catal.*, 2020, 10, 391–404.
- [16] M. Pelckmans, W. Vermandel, F. Van Waes, K. Moonen and B. F. Sels, Low-temperature reductive aminolysis of carbohydrates to diamines and aminoalcohols by heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, 56, 14540–14544.
- [17] A. Fischer, T. Mallat and A. Baiker, Nickel-catalyzed amination of 1,3-propanediols differently substituted at C₂-position: Influence of reactant structure on diamine production, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 149, 197–204.
- [18] W. Deng, Y. Wang, S. Zhang, K. M. Gupta, M. J. Hülsey, H. Asakura, L. Liu, Y. Han, E. M. Karp, G. T. Beckham, P. J. Dyson, J. Jiang, T. Tanaka, Y. Wang and N. Yan, Catalytic amino acid production from biomass-derived intermediates, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2018, 115, 5093–5098.
- [19] J. Runeberg, A. Baiker and J. Kijenski, Copper catalyzed amination of ethylene glycol, *Applied Catalysis*, 1985, 17, 309–319.
- [20] M. K. Neylon, S. K. Bej, C. A. Bennett and L. T. Thompson, Ethanol amination catalysis over early transition metal nitrides, *Applied Catalysis A: General*, 2002, 232, 13–21.

- [21] A. The role of hydrogen in the catalytic amination of alcohols and the disproportionate of amines, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1988, 41, 283–290.
- [23] J. Bódis, L. Lefferts, T. E. Müller, R. Pestman and J. A. Lercher, Activity and selectivity control in reductive amination of butyraldehyde over noble metal catalysts, *Catal Lett*, 2005, 104, 23–28.

Conclusion générale et Perspectives

Au cours de ce travail de thèse nous avons apporté notre contribution à la synthèse de glycols et de leurs dérivés aminés dans une démarche de production plus durable, à partir de biomasse lignocellulosique, à l'aide de catalyseurs supportés à base de carbure de tungstène et de nickel.

Une étude très détaillée sur la préparation de catalyseurs bimétalliques Ni-W_xC/AC (x = 1 ou 2) a été réalisée. Les caractérisations physico-chimiques, notamment par DRX, ont permis de comparer deux méthodes de préparation, qui sont la co-imprégnation, et les imprégnations successives des 2 précurseurs métalliques. La première méthode a mis en avant la difficulté relative d'obtenir sélectivement des sites uniques en surface, W₂C ou WC, avec en plus la formation d'un alliage NiW. Avec la seconde méthode il a été possible de former presque sélectivement l'une des phases du carbure, W₂C et WC en ajustant les paramètres de carburation. L'analyse des propriétés acides de ces 2 carbures n'a pas montré une différence d'acidité particulière.

L'hydrogénolyse de cellulose a permis de mettre en valeur l'effet synergique entre les métaux dans le catalyseur Ni-W₂C/AC obtenu par la méthode de co-imprégnation. Cela a permis d'obtenir des rendements molaires en glycols atteignant 70 % (dont très principalement de l'éthylène glycol), dans des temps de réaction inférieurs à 1 heure, à 245 °C. Ce catalyseur s'est révélé supérieur par rapport à ceux formés par la méthode des imprégnations successives, notamment grâce à sa stabilité dans les conditions hydrothermales. Ces résultats ont été confirmés en utilisant du xylane ou même du bois de pin comme substrat.

La synthèse des dérivés aminés de l'éthylène et du propylène glycol s'est avérée très difficile. Les travaux se sont donc dirigés vers l'amination réductrice d'un intermédiaire pouvant être obtenus par hydrogénolyse de cellulose, l'hydroxyacétone. Des catalyseurs à base Ru ont été préparés dont le catalyseur Ru-W_xC/AC qui peut faire le lien avec les réactions précédentes. L'amination de l'hydroxyacétone a donné près de 60 % de produits aminés dont majoritairement l'alaninol. Cependant la réaction est en partie limitée par les conditions réductrices et hydrothermales qui favorisent respectivement l'hydrolyse et l'hydrogénation et

déplacent ainsi l'équilibre vers le propylène glycol. Pour limiter cet effet un grand nombre d'équivalent en amine est nécessaire.

Afin d'améliorer et d'approfondir ces travaux, plusieurs perspectives d'études sont envisageables à plus ou moins long terme. D'une manière plus générale, il serait souhaitable d'enrichir les caractérisations des matériaux par de nouveaux outils d'analyses comme la spectroscopie Raman, la chimisorption ou la calorimétrie. Avec tout le spectre d'analyse, il serait intéressant d'étudier encore plus en profondeur les différences entre les phases carbures. Ainsi il serait pertinent d'examiner plus en détails la phase WC, par exemple en déterminant des conditions de synthèse pour son obtention exclusive à partir de la méthode par co-imprégnation, qui reste la plus satisfaisante en termes d'efficacité du catalyseur formé. Un autre point serait d'investiguer la composition réelle des carbures qui pourraient en fait contenir une phase d'oxycarbure. Finalement, il serait essentiel de se pencher sur l'alliage Ni-W et voir quel peut être son rôle catalytique.

Ainsi, il faudrait corrélérer ces nouveaux résultats à la réactivité de la cellulose. Par exemple par des caractérisations *operando* pour déterminer la nature exacte des sites actifs en conditions de réaction. Concernant les réactifs, il paraît intéressant de véritablement étudier la réactivité du xylane, formant du propylène glycol, en adaptant les conditions réactionnelles pour tirer davantage de cette ressource vers ce produit. Enfin une étude complète sur la ressource bois paraît indispensable pour évaluer l'effet de la morphologie et de la composition avec en particulier l'impact de la présence de lignine sur la formation des divers produits et sur l'efficacité du catalyseur

En ce qui concerne l'objectif final du projet, la formation des dérivés aminés, c'est certainement la partie qui présente le plus de perspectives. Il paraît d'abord plus judicieux de se tourner vers d'autres sources d'amines que l'ammoniaque, plus réactives. Puis véritablement de repenser complètement la composition du catalyseur et des conditions de réaction afin de déterminer une voie possible pour l'amination réductrice des molécules complexes que sont les sucres et les polysaccharides.

Publications et communications

Publications :

F. Goc, T. Epicier, N. Perret and F. Rataboul. **New insights into preparation routes of carbon supported tungsten carbides: comparative determination of surface species composition and influence on cellulose transformation into ethylene and propylene glycol.**

En préparation

Communication orales :

F. Goc, F. Rataboul, N. Perret. **Supported carbides for bifunctional hydrogenolysis of wood into glycols**

ISGC 2022: International symposium on green chemistry, May 2022, La Rochelle, France

F. Goc, N. Perret, F. Rataboul. **Carbures bifonctionnels supportés pour l'hydrogénolyse de bois en glycols**

GECat 2021, May 2021, En ligne, France

Communications flash :

F. Goc, F. Rataboul, N. Perret. **Supported carbides for bifunctional hydrogenolysis of wood into glycols**

FCCAT 3 2022, May 2022, Ronce-les-Bains, France

F. Goc, N. Perret, F. Rataboul. **Préparation, caractérisation et application de carbures métalliques supportés dans l'hydrogénolyse de lignocellulose en glycols**

Journée Webinaire de la section Rhône-Alpes de la Société Chimique de France, Jan 2021, En ligne, France

Communications par posters :

F. Goc, F. Rataboul, N. Perret. **Supported carbides for bifunctional hydrogenolysis of wood into glycols**

FCCAT 3 2022, May 2022, Ronce-les-Bains, France

T. Vandembrouck, F. Goc, N. Perret, F. Rataboul. **Supported carbides for bifunctional hydrogenolysis of wood into glycols**

Journée de la section régionale Rhône-Alpes de la Société Chimique de France, Jun 2022, Chambéry, France

Résumé

Pour une production plus durable de produits chimiques, l'utilisation de ressources renouvelables est essentielle. Nous présentons dans ce manuscrit la formation d'éthylène glycol (EG) et de propylène glycol (PG) puis de leurs dérivés aminés à partir de biomasse lignocellulosique. Les glycols peuvent être obtenus par hydrogénolyse catalytique de cellulose ou d'hémicellulose, composants polysaccharidiques du bois. La transformation nécessite des étapes successives, faisant intervenir différents sites catalytiques en conditions hydrothermales et sous atmosphère réductrice. La littérature indique que des catalyseurs à base de carbures de tungstène et de nickel métallique supportés sur carbone, Ni-W_xC/AC (x = 1-2), ont les caractéristiques requises. Dans cette thèse nous avons d'abord étudié en détail l'influence du mode de préparation de catalyseurs Ni-W_xC/AC sur les sites formés à la surface à l'aide d'une analyse approfondie de données de diffraction des rayons X. La synthèse des catalyseurs par co-imprégnation de W et Ni conduit après l'étape de carburation à plusieurs espèces métalliques en surface (W, W₂C, WC, Ni) dont la proportion varie en fonction du taux de chaque métal. Ainsi, le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC présentant très sélectivement la phase W₂C avec la présence d'un alliage Ni₁₇W₃ a pu être obtenu. La synthèse de catalyseurs par imprégnations successives de W puis de Ni permet de contrôler la carburation avant le dépôt de Ni. Ainsi, des catalyseurs 5%Ni-30%W₂C/AC et 5%Ni-30%WC/AC ont été préparés en ajustant l'atmosphère de carburation (H₂ ou CH₄/H₂). Concernant leur application dans la transformation de lignocellulose en glycols, le catalyseur 5%Ni-30%W₂C/AC préparé par co-imprégnation présente la meilleure efficacité grâce d'une part à la synergie catalytique entre les sites W₂C et Ni, et à sa forte stabilité dans les conditions hydrothermales d'autre part. Dans l'ensemble, des rendements molaires allant jusqu'à 60 % d'EG et 30 % de PG ont pu être obtenus à 250 °C en des temps de réaction inférieurs à 1 heure que ce soit à partir de (hemi)cellulose ou de bois. Au cours de cette thèse, nous avons donc obtenu des informations nouvelles sur la préparation, la caractérisation et les conditions d'application des catalyseurs de type Ni-W_xC/AC en s'attachant à établir des corrélations entre la composition des catalyseurs et leur réactivité en hydrogénolyse. Ensuite, l'étude sur l'obtention des dérivés aminés des glycols s'est avérée plus difficile. En effet l'amination des glycols ou de sucres s'est révélée infructueuse avec ces catalyseurs. Pour cette raison nous nous sommes concentrés sur l'amination d'un intermédiaire du propylène glycol obtenu préalablement par hydrogénolyse contrôlée de cellulose l'hydroxyacétone. Des rendements supérieurs à 60 % en l'aminol alcool alaninol ont été obtenus en présence d'ammoniac avec des catalyseurs à base de Ru-W₂C/AC et nous avons montré que l'amination est cependant systématiquement limitée par l'hydrogénation non voulue du substrat. L'obtention directe de dérivés aminés de glycols à partir de polysaccharides reste donc un challenge et ce travail a apporté des éléments pour développer des catalyseurs et des conditions aptes à réaliser cette transformation de grand intérêt.

Mots clés : hydrogénolyse, cellulose, hémicellulose, bois de pin, carbure de tungstène, glycol, amines

Abstract

Transformation of lignocellulosic biomass into glycols and amino derivatives by supported tungsten carbides catalysts

For a more sustainable production of chemicals, the use renewable resources is essential. We present in this manuscript the formation of ethylene glycol (EG) and propylene glycol (PG) and then their aminated derivatives from lignocellulosic biomass. Glycols can be obtained by catalytic hydrogenolysis of cellulose or hemicellulose, polysaccharide components of wood. The transformation requires successive steps, involving different catalytic sites under hydrothermal conditions and reductive atmosphere. Literature indicates that catalysts based on carbon supported tungsten carbides and metallic nickel, Ni-W_xC/AC (x = 1-2), have the required characteristics. In this work, we first studied in details the influence of the preparation mode of Ni-W_xC/AC on the active sites formed at the surface with the help of advanced analysis of X-ray diffraction data. The synthesis of catalysts by co-impregnation of W and Ni leads after the carburization step to various metallic species (W, W₂C, WC, Ni) for which the proportion depends on the charge of each metal. Thereby it was possible to obtain the catalyst 5%Ni-30%W₂C/AC having selectively the W₂C phase with the presence of a Ni₁₇W₃ alloy. The synthesis of catalysts by successive impregnations of W then Ni allows to control the carburization before Ni deposition. Thereby the catalysts 5%Ni-30%W₂C/AC and 5%Ni-30%WC/AC have been prepared by adapting the carburization atmosphere (H₂ or CH₄/H₂). Concerning the application to lignocellulose transformation into glycols, the catalyst 5%Ni-30%W₂C/AC prepared by co-impregnation gave the best efficiency thanks to the catalytic synergy between the W₂C and Ni sites, and to a good stability under the hydrothermal conditions. Generally, yields up to 60 % into EG and 30 % into PG have been obtained at 250 °C over 1 h of reaction either from (hemi)cellulose or wood. With this work, we therefore gained new information on the preparation, characterization and application conditions on Ni-W_xC/AC catalysts trying to establish correlations between the composition of catalysts and their reactivity for hydrogenolysis. Then, the study on the obtaining of the aminated glycol derivatives has shown to be difficult. Indeed, the amination of glycols and sugars was unsuccessful with these catalysts. For this reason we focused the work on the study of the amination of propylene glycol intermediate obtained during a controlled hydrogenolysis of cellulose, *ie* hydroxyacetone. Yields over 60 % into the amino-alcohol alaninol have been obtained in the presence of aqueous ammoniac and catalysts based on Ru-W₂C/AC and we particularly showed that the amination is nevertheless systematically limited by the undesired hydrogenation of the substrate. The direct formation of aminated glycol derivatives from polysaccharides still remains a challenge and this work has given elements for developing catalysts and conditions able to perform this transformation of great interest.

Keywords: hydrogenolysis, cellulose, hemicellulose, pine wood, tungsten carbide, glycol, amines