



**HAL**  
open science

# Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène

Flora Chambon

► **To cite this version:**

Flora Chambon. Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène. Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : 2011LYO10157 . tel-00829774

**HAL Id: tel-00829774**

**<https://theses.hal.science/tel-00829774>**

Submitted on 3 Jun 2013

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

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

N° d'ordre  
Année 2011

## THÈSE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 30 septembre 2011

**Par Flora Chambon**

# Transformation de la cellulose par catalyse hétérogène

**Directrice de thèse : Nadine ESSAYEM**

### JURY :

Mr Stéphane Daniele  
Mme Françoise Quignard  
Mr Joël Barrault  
Mme Nadine Essayem  
Mr Denilson Da Silva Perez  
Mlle Amandine Cabiac  
Mme Emmanuelle Guillon  
Mr Franck Rataboul

Professeur au CNRS  
Directeur de recherche au CNRS  
Directeur de recherche au CNRS  
Directeur de recherche au CNRS  
Ingénieur à l'Institut FCBA  
Ingénieur à IFP Energies nouvelles  
Ingénieur à IFP Energies nouvelles  
Chargé de recherche au CNRS

Président du jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directrice de thèse  
Examinateur  
Examinatrice  
Examinatrice  
Examinateur

## REMERCIEMENTS

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Joël Barrault et Madame Françoise Quignard pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je tiens également à remercier Monsieur Stéphane Daniele et Monsieur Denilson Da Silva Perez de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements à Monsieur Michel Lacroix, Directeur de l'IRCELYON, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. J'exprime aussi mes remerciements à IFP Energies nouvelles pour leur financement et pour la confiance qu'ils m'ont accordée.

Je tiens tout particulièrement à remercier ma directrice de thèse Nadine Essayem. Tout au long de ces trois années, elle a su orienter la thèse dans la bonne direction, et le savoir et la confiance qu'elle m'a prodigués m'ont permis de m'enrichir autant sur le plan professionnel que personnel. Merci infiniment Nadine.

Je remercie aussi mes co-encadrants de thèse Franck Rataboul, Catherine Pinel, Amandine Cabiac et Emmanuelle Guillon pour leurs disponibilités et leurs conseils tout au long de la thèse. Les réunions d'avancement de thèse étaient toujours très constructives et conviviales.

Je n'oublierai pas non plus les personnes des services techniques et scientifiques qui m'ont aidée tout au long de ces trois ans : Noëlle Cristin, Pascale Mascunan, Laurence Burel, Mimoun Aouine, Françoise Bosselet, Guillaume Aubert et bien sûr Christine Babolat.

Une pensée émue pour tous ceux avec qui j'ai partagé un café, un repas, un fou rire ou encore une partie de badminton :

-Nathalie Favre, ma collègue de thèse qui est devenue tout au long de ces trois ans une amie chère à mes yeux.

-Gilbert Sapaly, qui, par son savoir, sa joie de vivre et ses expressions mythiques a apporté du soleil au quotidien dans le laboratoire.

-Cyril Fèche, toujours prêt à aider et à trouver le mot pour rire. Les discussions quotidiennes sur le foot resteront gravées à jamais dans ma mémoire.

-Rodrigo Lopes de Souza, pour sa bonne humeur, son zèle au travail mais aussi pour ses caïpirinhas inimitables.

-Marion Eternot, pour son aide précieuse au labo, et pour les échanges de recettes.

-Mary Djoufak, pour sa jovialité à toute épreuve.

Enfin, je tiens à remercier mes proches, que j'aime très fort même si je ne le leur dis pas souvent :

-Ma petite maman tout d'abord, pour avoir toujours cru en moi et pour m'avoir soutenue quoi qu'il arrive dans les moments difficiles. Je suis fière de ce qu'elle a accompli seule pour élever ses enfants.

-Mon frère et ma sœur, mes piliers, qui ont toujours été là pour moi, et qui constitueront toujours un exemple de réussite à mes yeux.

-Mon neveu et ma nièce, qui m'apportent à chaque fois une bouffée de fraîcheur et d'optimisme.

-Mon compagnon de vie et de thèse, pour son soutien, son amour et son énergie. Être à ses côtés au quotidien est un vrai bonheur.

# TABLE DES MATIERES

<b>LISTE DES ABREVIATIONS.....</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>9</b>
<b>A. ETAT DE L'ART .....</b>	<b>11</b>
I. LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE : COMPOSANTS ET BIORAFFINERIE.....	12
<i>I.1. Un matériau naturel complexe.....</i>	12
<i>I.2. Structures des trois composants majeurs de la biomasse lignocellulosique.....</i>	14
I.2.a. La lignine.....	14
I.2.b. Les hémicelluloses.....	15
I.2.c. La cellulose.....	16
<i>I.3. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique.....</i>	16
I.3.a. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à température modérée.....	17
I.3.b. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à haute température.....	19
<i>I.4. Conclusion.....</i>	20
II. PRETRAITEMENT, ISOLATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE .....	21
<i>II.1. Prétraitement de la biomasse lignocellulosique : isolation de la cellulose.....</i>	21
II.1.a. Technique physique : broyage mécanique.....	22
II.1.b. Techniques thermo-physico-chimiques <sup>[29]</sup> .....	23
II.1.c. Techniques physico-chimiques.....	24
II.1.d. Celluloses commerciales.....	25
<i>II.2. Méthodes de caractérisation de la cellulose.....</i>	26
II.2.a. Taux de cristallinité de la cellulose.....	26
II.2.b. Degré de polymérisation de la cellulose.....	28
<i>II.3. Conclusion.....</i>	30
III. CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	31
<i>III.1. Intérêt de la valorisation de la cellulose.....</i>	31
<i>III.2. Hydrolyse de la cellulose par catalyse acide homogène.....</i>	32
III.2.a. Hydrolyse en milieu acide dilué H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	34
III.2.b. Hydrolyse en milieu acide concentré H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
III.2.c. Hydrolyse en milieu acide concentré HCl.....	36
<i>III.3. Hydrolyse de la cellulose par catalyse enzymatique.....</i>	36
<i>III.4. Conversion de la cellulose en milieux non conventionnels.....</i>	37
III.4.a. Liquides ioniques.....	37
III.4.b. Fluides subcritiques et supercritiques.....	38
III.4.c. Micro-ondes.....	39
III.4.d. Mécano-catalyse.....	40
<i>III.5. Conversion de la cellulose par catalyse hétérogène.....</i>	41
III.5.a. Hydrolyse de la cellulose par catalyse acide hétérogène.....	41
III.5.b. Hydrogénolyse de la cellulose par catalyse monofonctionnelle métallique.....	47
III.5.c. Conversion de la cellulose par catalyse hétérogène bifonctionnelle.....	49
III.5.d. Conclusion sur la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène.....	53
IV. CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART : POSITIONNEMENT DE LA THESE .....	57
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	59

<b>B.</b>	<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>62</b>
I.	MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	63
	<i>I.1. Cellulose.....</i>	<i>63</i>
	<i>I.1. Glucose.....</i>	<i>63</i>
II.	PROTOCOLE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	64
	<i>II.1. Appareillage.....</i>	<i>64</i>
	<i>II.2. Déroulement des tests de conversion de la cellulose.....</i>	<i>65</i>
	II.2.a. Test classique : mode batch.....	65
	II.2.b. Tests cinétiques : mode semi-batch (ampoule de coulée sous pression).....	65
III.	TECHNIQUES ANALYTIQUES ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE REACTION.....	65
	<i>III.1. Familles de produits de réaction.....</i>	<i>65</i>
	<i>III.2. Caractérisation de la phase liquide et de la phase gazeuse.....</i>	<i>66</i>
	III.2.a. Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide : taux de conversion de la cellulose.....	66
	III.2.b. Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) : Quantification des monomères et dérivés en phase liquide.....	67
	III.2.c. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) : Identification des produits formés.....	68
	III.2.d. Analyse des oligosaccharides par chromatographie ionique à ampérométrie pulsée.....	69
	III.2.e. Analyse des oligosaccharides et polymères par spectrométrie de masse Electrospray/ToF.....	70
	III.2.f. Nomenclature des produits de conversion.....	71
	<i>III.3. Caractérisation de la phase solide : cellulose résiduelle.....</i>	<i>71</i>
	III.3.a. Diffraction des rayons X (DRX).....	72
	III.3.b. Microscopie à balayage (MEB).....	72
IV.	CATALYSEURS HETEROGENES : CHOIX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	73
	<i>IV.1. Justification du choix des catalyseurs.....</i>	<i>73</i>
	<i>IV.2. Préparation des catalyseurs acides.....</i>	<i>73</i>
	<i>IV.3. Préparation des catalyseurs métalliques.....</i>	<i>74</i>
	<i>IV.4. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs.....</i>	<i>77</i>
	IV.4.a. Analyse élémentaire.....	77
	IV.4.b. Diffraction des rayons X.....	77
	IV.4.c. Microscopie électronique à transmission (MET).....	78
	IV.4.d. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote : surface spécifique BET.....	78
	<i>IV.5. Caractérisation des propriétés acides des catalyseurs.....</i>	<i>78</i>
	IV.5.a. Nombre total de sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par analyse thermogravimétrique.....	78
	IV.5.b. Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge.....	79
V.	CONCLUSION.....	80
VI.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	81

<b>C. REACTIVITE NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE EN CONDITIONS HYDROTHERMALES : ETUDE DES PARAMETRES INFLUENTS .....</b>	<b>82</b>
I. INTRODUCTION.....	83
II. INFLUENCE DE LA SEVERITE DES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE DUREE DE REACTION.....	83
II.1. <i>Influence de la température réactionnelle.....</i>	<i>84</i>
II.2. <i>Influence de l'atmosphère et de la durée de réaction .....</i>	<i>85</i>
III. VALIDATION DE L'EFFET DE L'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU SUR LA CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE .....	87
III.1. <i>Conversion de la cellulose en présence d'un solvant polaire aprotique : le sulfolane .....</i>	<i>87</i>
III.2. <i>Conversion de la cellulose en présence d'acide sulfurique .....</i>	<i>89</i>
IV. INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE .....	93
IV.1. <i>Taux de cristallinité et taille des particules des celluloses testées.....</i>	<i>93</i>
IV.1.a. Cellulose microcristalline Sigmacell.....	93
IV.1.b. Cellulose amorphe sous forme de fibres PASC Sigmacell.....	95
IV.1.c. Cellulose microcristalline Sigmacell prétraitée mécaniquement.....	95
IV.2. <i>Influence du broyage sur la conversion de la cellulose en condition hydrothermale .....</i>	<i>97</i>
IV.3. <i>Caractérisations des celluloses non converties après réaction.....</i>	<i>98</i>
V. DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE.....	101
V.1. <i>Identification des produits simples de réaction : sucres simples, acides carboxyliques, polyols et     dérivés furaniques .....</i>	<i>101</i>
V.2. <i>Identification des oligosaccharides et des polymères solubles.....</i>	<i>105</i>
VI. CONCLUSION.....	107
VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	109

<b>D.</b>	<b>CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE ACIDE HETEROGENE.....</b>	<b>110</b>
I.	INTRODUCTION.....	111
II.	PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACIDES DES CATALYSEURS.....	111
	<i>II.1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs.....</i>	<i>111</i>
	<i>II.2. Propriétés acides des catalyseurs.....</i>	<i>112</i>
III.	CONVERSION DE LA CELLULOSE EN CONDITION HYDROTHERMALE EN PRESENCE DE CATALYSEURS SOLIDES ACIDES : .....	115
	<i>III.1. Influence de la nature de l'acidité sur la conversion de la cellulose.....</i>	<i>115</i>
	<i>III.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs.....</i>	<i>121</i>
	III.2.a. Recherche d'une lixiviation éventuelle et tests de recyclage.....	121
	III.2.b. Structure cristalline des catalyseurs après réaction.....	123
	<i>I.1. Analyses des celluloses résiduelles après catalyse acide.....</i>	<i>125</i>
	<i>III.3. Analyses des Oligomères et Polymères Solubles.....</i>	<i>127</i>
IV.	ETUDE APPROFONDIE DES CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS.....	135
	<i>IV.1. Influence de la composition du ciel gazeux de l'autoclave sur les performances catalytiques de ZrW.....</i>	<i>135</i>
	<i>IV.2. Influence du rapport cellulose/catalyseur AlW.....</i>	<i>141</i>
	<i>I.2. Influence de la teneur en tungstène du catalyseur AlW.....</i>	<i>142</i>
	<i>I.3. Influence de la nature cristalline de la cellulose.....</i>	<i>143</i>
V.	CONCLUSION.....	144
VI.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	145

<b>E.</b>	<b>CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE METALLIQUE.....</b>	<b>146</b>
I.	INTRODUCTION.....	147
II.	PROPRIETES STRUCTURALES DES CATALYSEURS METALLIQUES.....	148
	<i>II.1. Propriétés physico-chimiques et acides des catalyseurs métalliques.....</i>	<i>148</i>
	<i>II.2. Analyses MET des particules métalliques.....</i>	<i>149</i>
III.	CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE METALLIQUE.....	151
	<i>III.1. Effet de l'ajout d'une phase métallique sur la conversion de la cellulose.....</i>	<i>151</i>
	<i>III.2. Effet de l'ajout d'une phase métallique sur la distribution des produits de conversion de la cellulose.....</i>	<i>152</i>
IV.	ETUDE DE LA STABILITE HYDROTHERMALE DES CATALYSEURS METALLIQUES.....	156
	<i>IV.1. Analyses élémentaires : lixiviation des éléments en phase liquide.....</i>	<i>156</i>
	<i>IV.2. Analyses MET : recherche du frittage éventuel des particules métalliques.....</i>	<i>157</i>
	<i>IV.3. Test de recyclage avec le catalyseur Pt/AlW.....</i>	<i>159</i>
V.	CONCLUSION.....	161
VI.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162

<b>F. ETUDES CINÉTIQUES DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE .....</b>	<b>163</b>
I. INTRODUCTION ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE .....	164
I.1. Bilan sur les réactions catalytiques réalisées et les produits obtenus .....	164
I.2. Schéma réactionnel possible.....	165
I.3. Réactifs et catalyseurs ciblés pour les études cinétiques.....	166
II. ETUDES CINÉTIQUES DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	167
II.1. Suivi cinétique de conversion de la cellulose et du glucose sans catalyseur.....	167
II.2. Impact du catalyseur acide de Brønsted $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ .....	172
II.3. Impact des catalyseurs acides de Lewis AlW et ZrW .....	174
II.3.a. Etude cinétique avec AlW .....	174
II.3.b. Etudes cinétiques avec le catalyseur ZrW : influence de l'atmosphère réactionnelle.....	181
II.4. Impact du catalyseur bifonctionnel métal/acide Pt/AlW.....	187
II.5. Bilan des tests cinétiques de conversion de la cellulose .....	189
III. CONCLUSION : PROPOSITION DE MECANISMES REACTIONNELS DE CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES VALORISABLES.....	192
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	196
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>197</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS ET BREVETS .....</b>	<b>200</b>



## *LISTE DES ABREVIATIONS*

AFEX : ammonia fiber explosion

ATG : analyse thermo-gravimétrique

BET : surface spécifique d'un catalyseur par la méthode Brunauer Emmett et Teller

COT: carbone organique total

Cv : taux de conversion (%)

D : Dispersion des particules métalliques (%)

DP : degré de polymérisation

DRX : diffractométrie de rayons X

ESI-ToF : spectromètre de masse à électrospray

FT-IR : spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

GC-MS: chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

5-HMF : 5-hydroxyméthylfurfural

HPLC: chromatographie liquide à haute performance

ICP-OES : spectroscopie d'émission au plasma

MEB: microscopie électronique à balayage

MET: microscopie électronique à transmission

NYU : New York University

OPS: oligosaccharides et polymères solubles

PAD: détecteur à ampérométrie pulsée

PASC : phosphoric acid swollen cellulose

Pdt : produit

PSI: polymères soluble et insolubles

Pts : points

Rdt : rendement

RID: détecteur réfractométrique

RMN: spectroscopie de resonance magnétique nucléaire

SCA: service central d'analyse de Solaize

V : volt

## *INTRODUCTION*

L'utilisation de la cellulose comme matière première renouvelable est un enjeu majeur pour le remplacement de produits issus du pétrole, que ce soit dans le domaine de l'énergie ou de l'industrie à travers la production d'intermédiaires chimiques.

En effet, la cellulose est le composant majeur de la biomasse lignocellulosique, qui représente la seule source renouvelable de carbone disponible en large quantité dans la nature. La valorisation de la cellulose, polymère partiellement cristallin de glucose, en molécules plateformes présente donc de grands enjeux.

Il s'agit là d'un défi car la cellulose, du fait de sa structure, est connue pour être très résistante à toute réaction chimique et être insoluble dans de nombreux solvants conventionnels. Elle présente néanmoins l'avantage d'être largement disponible (déchets agricoles, résidus forestiers) et de ne pas être en concurrence avec le marché alimentaire, contrairement à l'amidon (principalement issu du blé, du maïs, du riz ou de la pomme de terre).

Différentes voies de transformation de la cellulose ont émergé depuis les années 30. Les premiers procédés emploient des acides liquides pour catalyser l'hydrolyse de la cellulose, posant actuellement des problèmes tant sur le plan environnemental que sur le plan économique.

Pour palier les inconvénients liés à l'emploi de catalyseurs acides homogènes, l'emploi d'enzymes coupant sélectivement la cellulose en glucose a été étudié. L'hydrolyse enzymatique présente l'avantage d'être très sélective pour la formation de glucose, comparativement aux procédés d'hydrolyse acide. Néanmoins, les problèmes de coût, de stabilité (pH et température optimale), d'inhibition par certains composés et d'activité des enzymes rendent cette voie de transformation difficile à développer industriellement.

Le développement de nouvelles méthodes de valorisation de la cellulose a logiquement émergé ces dernières années, en utilisant des milieux réactionnels non conventionnels (liquides ioniques, fluides supercritiques, micro-ondes) ou encore en employant des catalyseurs hétérogènes.

Dans le cadre de la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène en conditions hydrothermales, trois catégories de catalyseurs ont montré un impact positif sur l'extension de la conversion de la cellulose : des catalyseurs monofonctionnels acides de Brønsted, des catalyseurs monofonctionnels métalliques et enfin des catalyseurs bifonctionnels métal/acide. Les principaux produits de conversion de la cellulose en milieu hydrothermal en présence de ces catalyseurs hétérogènes sont le glucose, le sorbitol ou encore l'éthylène glycol. Des réactions d'hydrolyse, d'hydrogénation voire d'hydrogénolyse sont évoquées pour rendre compte de la formation de ces produits, néanmoins sans mécanisme réactionnel établi précisément.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les mécanismes de conversion hydrothermale de la cellulose par catalyse hétérogène. Une étude des paramètres influents sur la dépolymérisation de la cellulose et des voies de conversion de la cellulose dans différentes conditions catalytiques a ainsi été réalisée.

Dans ce manuscrit est présentée dans un premier temps une étude bibliographique, dans l'objectif d'identifier les paramètres influents et les verrous à lever pour convertir sélectivement la cellulose en conditions hydrothermales par catalyse hétérogène. Suite à cet état de l'art a été présentée la méthodologie de travail employée pour la conversion de la cellulose en milieu hydrothermal.

Le troisième chapitre traite de la conversion non catalytique de la cellulose en condition hydrothermale. L'évaluation des paramètres influents sur la dépolymérisation non catalytique de la cellulose a été abordée : mise en place des conditions opératoires standard, impact de la nature structurale de la cellulose, identification des produits de conversion.

Les chapitres suivants concernent quant à eux l'impact de la présence de catalyseurs acides et/ou métalliques sur la conversion hydrothermale de la cellulose. Les distributions des produits de conversion de la cellulose ainsi que la stabilité hydrothermale des catalyseurs étudiés ont été discutées.

Enfin, le dernier chapitre présente des études cinétiques de conversion de la cellulose et de molécules intermédiaires en présence de différents catalyseurs. Des mécanismes réactionnels de conversion de la cellulose ont ainsi été proposés.

# A. ETAT DE L'ART

<b>I. LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE : COMPOSANTS ET BIORAFFINERIE .....</b>	<b>12</b>
I.1. UN MATERIAU NATUREL COMPLEXE .....	12
I.2. STRUCTURES DES TROIS COMPOSANTS MAJEURS DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE .....	14
I.2.a. La lignine.....	14
I.2.b. Les hémicelluloses.....	15
I.2.c. La cellulose.....	16
I.3. PROCÉDES DE TRANSFORMATION DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE .....	16
I.3.a. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à température modérée.....	17
I.3.b. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à haute température.....	19
I.4. CONCLUSION .....	20
<b>II. PRETRAITEMENT, ISOLATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE .....</b>	<b>21</b>
II.1. PRETRAITEMENT DE LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE : ISOLATION DE LA CELLULOSE .....	21
II.1.a. Technique physique : broyage mécanique.....	22
II.1.b. Techniques thermo-physico-chimiques <sup>[29]</sup> .....	23
II.1.c. Techniques physico-chimiques.....	24
II.1.d. Celluloses commerciales.....	25
II.2. METHODES DE CARACTERISATION DE LA CELLULOSE .....	26
II.2.a. Taux de cristallinité de la cellulose .....	26
II.2.b. Degré de polymérisation de la cellulose .....	28
II.3. CONCLUSION .....	30
<b>III. CONVERSION DE LA CELLULOSE.....</b>	<b>31</b>
III.1. INTERET DE LA VALORISATION DE LA CELLULOSE .....	31
III.2. HYDROLYSE DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE ACIDE HOMOGENE .....	32
III.2.a. Hydrolyse en milieu acide dilué H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	34
III.2.b. Hydrolyse en milieu acide concentré H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
III.2.c. Hydrolyse en milieu acide concentré HCl .....	36
III.3. HYDROLYSE DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE ENZYMATIQUE.....	36
III.4. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MILIEUX NON CONVENTIONNELS .....	37
III.4.a. Liquides ioniques.....	37
III.4.b. Fluides subcritiques et supercritiques.....	38
III.4.c. Micro-ondes .....	39
III.4.d. Mécano-catalyse .....	40
III.5. CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE HETEROGENE .....	41
III.5.a. Hydrolyse de la cellulose par catalyse acide hétérogène.....	41
III.5.b. Hydrogénolyse de la cellulose par catalyse monofonctionnelle métallique .....	47
III.5.c. Conversion de la cellulose par catalyse hétérogène bifonctionnelle.....	49
III.5.d. Conclusion sur la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène.....	53
<b>IV. CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART : POSITIONNEMENT DE LA THESE .....</b>	<b>57</b>
<b>V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>59</b>

## I. LA BIOMASSE LIGNOCELLULOSIQUE : COMPOSANTS ET BIORAFFINERIE

### I.1. Un matériau naturel complexe.

La biomasse lignocellulosique regroupe toute matière organique disponible dans la nature, et est principalement composée de lignine, de cellulose et d'hémicelluloses. Elle se révèle être une source d'énergie considérable, et constitue, de plus, la seule source de carbone renouvelable. De ce fait, le développement à grande échelle de sa valorisation en biocarburants et molécules plateformes est primordial, dans le cadre d'un remplacement à long terme des produits issus de l'industrie pétrolière.

La composition chimique de la biomasse dépend fortement de sa source, comme le montre le Tableau 1. D'une manière générale, la biomasse est composée de 35 à 50% de cellulose, 25 à 30% d'hémicelluloses et 15 à 30% de lignine. On peut aussi noter la présence de 10% de substances minérales (cendres, silice), avec un taux d'humidité variable de 10 à 80% en poids.

Tableau 1 : Composition de différentes sources de biomasse lignocellulosique <sup>[1]</sup>

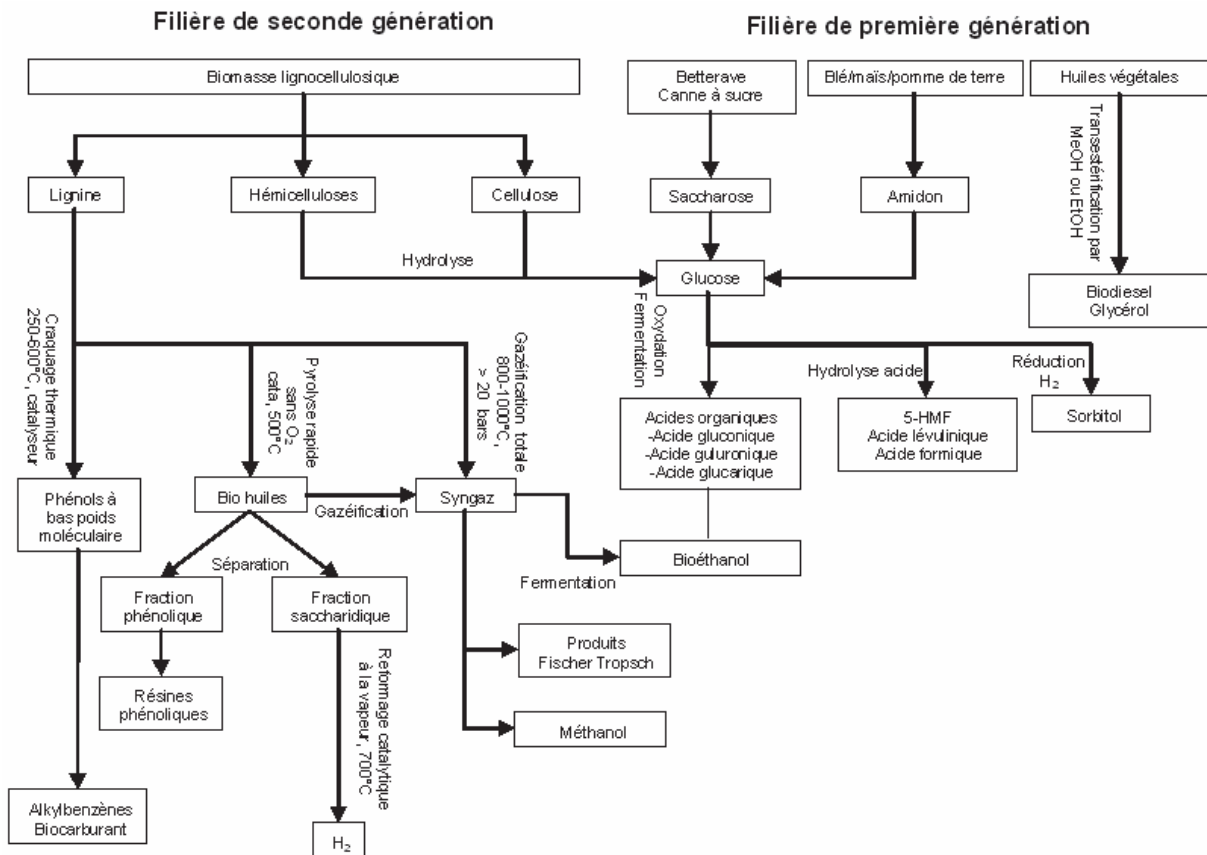
	Cellulose (% pds)	Hémicelluloses (% pds)	Lignine (% pds)
Bois dur	40-55	24-40	18-25
Bois tendre	45-50	25-35	25-35
Pailles	30-43	22-35	15-23
Herbes	25-43	35-50	10-30

La production annuelle de biomasse est estimée à 20 milliards de tonnes <sup>[2]</sup>, dont seulement 6 milliards de tonnes sont actuellement réellement exploités dans des applications alimentaire et non alimentaire <sup>[3]</sup>. Il est à noter que 97% de cette dernière production sont destinés à l'industrie agro alimentaire, les applications non alimentaires étant majoritairement dédiées à l'industrie papetière.

L'utilisation de la biomasse pour la production de produits valorisables fait l'objet de recherches poussées dans de nombreux pays depuis de nombreuses années. C'est pourquoi le concept de bioraffinerie a été introduit, et est défini comme étant un ensemble de procédés permettant la transformation de la biomasse en carburants, énergie et molécules à haute valeur ajoutée.

On distingue deux catégories de bioraffinerie (Figure 1) : celles concernant les filières dites de première génération, valorisant les plantes amylacées (maïs, blé, pomme de terre) et les huiles végétales issues du colza ou du tournesol, et celles concernant les filières dites de seconde génération <sup>[4]</sup>, traitant l'ensemble de la biomasse lignocellulosique.

Figure 1 : Bioraffinerie : procédés mis en jeu <sup>[5]</sup>



Un des verrous à l'utilisation de la biomasse à travers les filières de première génération est la disponibilité limitée en surface cultivée, qui conduit à une compétition avec l'utilisation de ces ressources par l'industrie agro alimentaire. L'usage alimentaire doit rester une priorité, notamment avec l'accroissement de la population mondiale et l'envol des prix des ressources telles que le maïs, qui met en difficulté les populations de nombreux pays exploitants, comme le Mexique par exemple.

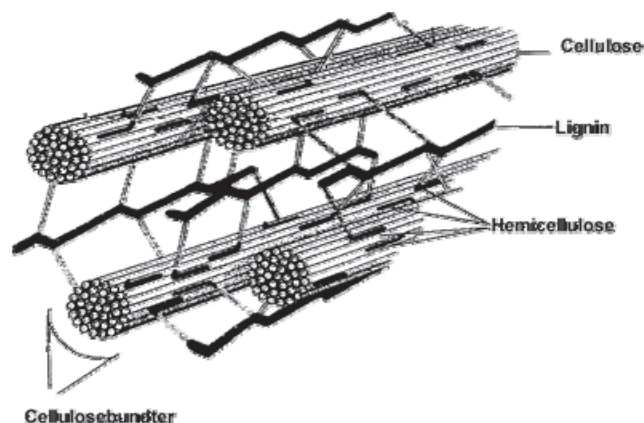
Les études se concentrent donc sur la valorisation de la biomasse lignocellulosique, que ce soit au travers de cultures dédiées, de déchets agricoles, de résidus forestiers ou bien encore de plantes aquatiques (algues) <sup>[2, 6]</sup> :

- Les déchets agricoles : paille de céréales, tiges, bagasse de canne à sucre.
- Les déchets d'exploitation forestière : branches, rameaux, feuilles et troncs abîmés.
- Les déchets de l'industrie du bois : sciure, rebuts, papier usagé, liqueur noire.
- Les cultures dédiées : cultures à fort rendement, comme les plantes annuelles (triticale) et les cultures pérennes à rotation rapide (miscanthus, peuplier, eucalyptus, saule).

## I.2. Structures des trois composants majeurs de la biomasse lignocellulosique

Les parois végétales des plantes sont constituées de fibres de cellulose dont le réseau est inséré dans une matrice hémicellulosique. La lignine sert de ciment entre la cellulose et l'hémicellulose, conférant la résistance à la paroi végétale. La cellulose est donc intimement reliée aux deux autres constituants de la biomasse lignocellulosique (Figure 2).

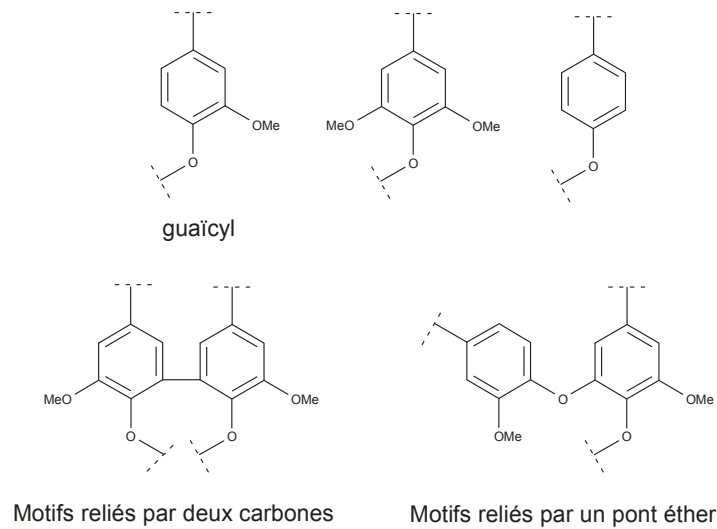
Figure 2 : Schéma de la structure de la biomasse lignocellulosique<sup>[7]</sup>



### I.2.a. La lignine

La lignine est un polymère naturel complexe irrégulier composé de motifs monomériques phénoliques plus ou moins méthoxylés. Le motif monomérique le plus répandu est le motif guaiacyl (Figure 3), présent notamment à hauteur de 95% dans les motifs phénoliques de la lignine présente dans les conifères<sup>[8]</sup>. Les unités monomériques phénoliques sont reliées entre elles par des liaisons éthers ou directement entre les atomes de carbone. Il est à noter que la lignine est facilement dépolymérisable par coupure des liaisons éthers alkyl-aryl<sup>[9]</sup>.

Figure 3 : Exemples de motifs phénoliques caractéristiques de la lignine

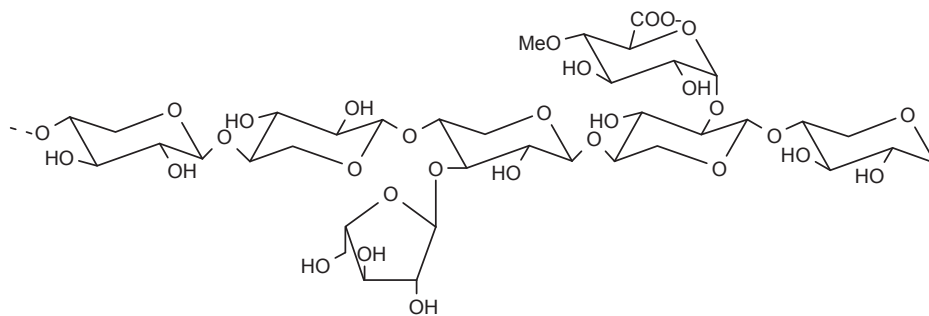


### I.2.b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont une famille de composés hétéropolysaccharidiques composée de sucres à cinq (principalement arabinose et xylose) ou six carbones (glucose, mannose et galactose). La structure chimique exacte de la fraction hémicellulosique varie d'une espèce à une autre. Néanmoins, les hémicelluloses les plus courantes dans la biomasse lignocellulosique sont issues de la famille des xylanes, des mannanes et des galactanes<sup>[2]</sup>.

Les xylanes (Figure 4) possèdent une structure  $\beta$ -1,4-xylose qui contient des motifs arabinose et des motifs acide glucuronique. Les mannanes possèdent quant à elles une structure  $\beta$ -1,4-mannose. Enfin, les galactanes sont composées d'une structure  $\beta$ -1,4-galactose hautement substituée par des motifs xylose, galactose, arabinose ou encore fucose. Les hémicelluloses ont comme caractéristique d'être facilement hydrolysable au contraire de la cellulose<sup>[10]</sup>.

Figure 4 : Exemple d'une hémicellulose de type xylane contenue dans un conifère

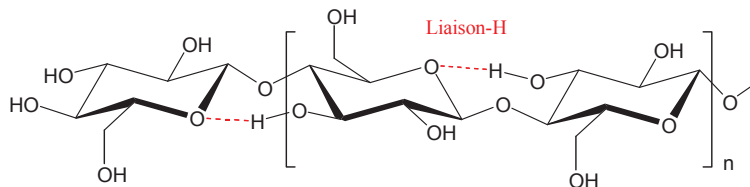




### I.2.c. La cellulose

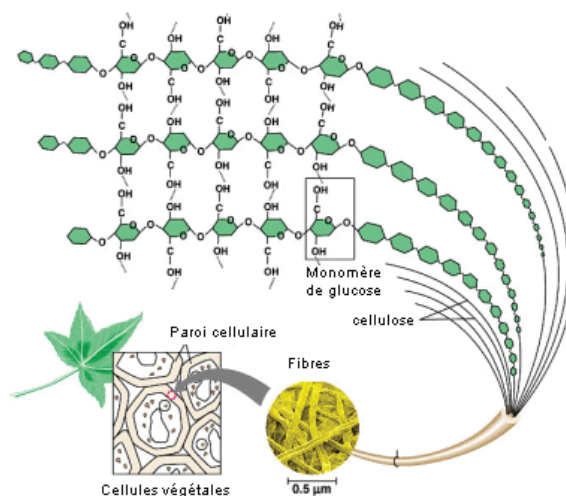
La cellulose est un polymère linéaire constitué d'unités glucose reliées entre elles par des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques (Figure 5).

Figure 5 : Structure de la cellulose



Ces liaisons osidiques confèrent à la cellulose une structure tridimensionnelle très résistante par le biais d'un réseau de liaisons hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire. De ce fait, la cellulose possède une structure partiellement cristalline rigide peu réactive et est de plus insoluble dans de nombreux solvants conventionnels. La cellulose possède ainsi des régions cristallines organisées en microfibrilles (Figure 6) ainsi que des zones dites amorphes, beaucoup plus réactives.

Figure 6 : Des cellules végétales aux microfibrilles de cellulose <sup>[11]</sup>

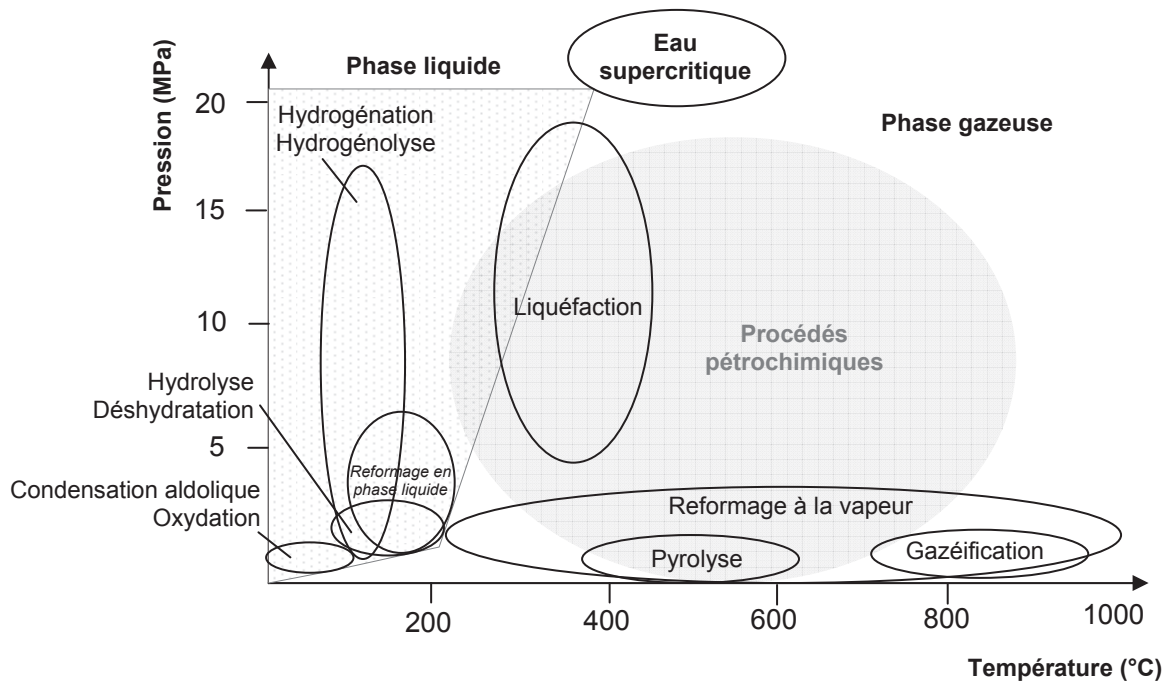


### I.3. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique

La Figure 7 montre un diagramme des conditions de température et de pression qui sont usuellement appliquées dans les procédés pétroliers, en comparaison avec les procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique. Les procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique sont généralement de type thermo-chimiques, comme la

gazéification, la liquéfaction et la pyrolyse. Une conversion de la biomasse lignocellulosique est aussi possible en conditions supercritiques, notamment en eau supercritique.

Figure 7 : Diagramme comparatif des procédés pétrochimiques et des procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique <sup>[12]</sup>



### I.3.a. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à température modérée

#### - Hydrolyse/ Déshydratation <sup>[12]</sup>

L'hydrolyse est l'une des réactions les plus courantes dans les procédés de transformation des polysaccharides. Elle consiste en une rupture des ponts glycosidiques entre deux monomères de sucre, comme par exemple le glucose (cellulose : polymère constitué d'unités glucose) en milieu aqueux. La réaction d'hydrolyse se déroule généralement en condition acide ou basique, à des températures allant de 100 à 300°C <sup>[13]</sup>. Parmi les constituants de la biomasse, la cellulose est la plus difficile à hydrolyser en raison de sa structure rigide cristalline.

Les réactions de déshydratation de la biomasse lignocellulosique conduisent à des composés furanniques de type furfural et 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF). Plusieurs milieux réactionnels ont été étudiés (eau, solvants organiques, systèmes biphasiques, liquides ioniques, eau supercritique) en présence de catalyseurs acides homogènes (minéraux ou

organiques) ou hétérogènes (résines Amberlyst <sup>[14]</sup>, zéolithes <sup>[15]</sup>). La gamme de température usuelle se situe entre 100 et 200°C.

#### - Condensation aldolique/Hydrogénation

Les réactions de condensation aldolique sont généralement réalisées en présence de catalyseurs basiques (oxydes <sup>[16-18]</sup>, hydrotalcites <sup>[19, 20]</sup>, phosphates <sup>[21]</sup>) pour former des liaisons C-C entre des molécules carbonylées. Les températures de réaction sont relativement douces, entre 30 et 100°C. Les molécules issues de condensation aldolique peuvent avoir une longueur de chaîne allant jusqu'à 15 atomes de carbone.

Les réactions d'hydrogénation visent à hydrogéner les liaisons C=C ou C=O en présence de catalyseurs à base de métaux nobles, comme le Pd, Pt, ou Ru dans des conditions de températures modérées (100-150°C). Elles sont donc souvent utilisées en aval des réactions de condensations aldoliques qui produisent des molécules insaturées <sup>[22]</sup>.

#### - Hydrogénolyse

L'hydrogénolyse consiste à rompre sélectivement les liaisons C-C et/ou C-O par exemple pour les polyols, en présence d'hydrogène (1,4-30 MPa) et dans une gamme de température de 130-230°C <sup>[12]</sup>. Les réactions d'hydrogénolyse se réalisent en présence de catalyseurs métalliques (Ru, Pd, Pt, Ni<sup>[23]</sup>).

#### - Oxydation

Les réactions d'oxydation sélective se déroulent en milieu aqueux ou organique en présence de catalyseurs métalliques supportés (Pt, Pd, Au) ou d'oxydes (Ti, Zr, V), et à des températures entre 60 et 150°C et des pressions en oxygène de l'ordre de 0.2-1 MPa <sup>[12],[24]</sup>.

#### - Reformage en phase aqueuse

Le reformage en phase aqueuse (APR) est utilisé pour convertir la biomasse dans l'eau en hydrocarbures liquides <sup>[22]</sup>. Des étapes catalytiques successives comme l'hydrolyse, la déshydratation, les condensations aldoliques et des étapes finales de déshydratation/hydrogénation conduisent par exemple à l'obtention de paraffines longues. Les systèmes catalytiques mis en jeu comportent des fonctions acides/basiques et métalliques. Le choix du catalyseur (métal, support) se révèle être un paramètre crucial pour orienter sélectivement les transformations <sup>[12]</sup>.

### I.3.b. Procédés de transformation de la biomasse lignocellulosique à haute température

Les procédés thermochimiques répertoriés dans le Tableau 2 permettent de transformer la lignocellulose en combustibles gazeux ou liquides. Ces produits (huiles de pyrolyse ou de gazéification, gaz de synthèse) sont soit utilisés directement pour la production de chaleur et d'électricité, soit convertis en biocarburants liquides.

Tableau 2 : Procédés de conversion thermochimique de la biomasse lignocellulosique <sup>[25]</sup>

Procédé	Conditions	Réactifs, Catalyseurs	Produits principaux
Gazéification	800-1200°C ; 0,1-4 MPa	O <sub>2</sub> ou vapeur	Gaz de synthèse
Pyrolyse (rapide)	350-500°C ; 0,1 MPa	Sans gaz oxydant	Huile de pyrolyse, Bio-oil
Liquéfaction directe (HTU)	300°C ; 10-20 MPa	H <sub>2</sub> O Catalyseur: NaCO <sub>3</sub> ou NaOH	Huile de liquéfaction, Bio-crude
Extraction par fluide supercritique	250°C ; 5 MPa	Solvant (acétone, H <sub>2</sub> O, EtOH)	Glucose

#### - Gazéification

La gazéification consiste à transformer un combustible solide en gaz, en présence d'un réactif gazeux. Ce procédé permet d'accéder au gaz de synthèse, constitué principalement de monoxyde de carbone et d'hydrogène <sup>[26]</sup>. Le gaz de synthèse a plusieurs applications, notamment sa conversion catalytique en carburants de type méthanol, diméthyléther ou encore hydrocarbures par l'intermédiaire des procédés appelés XTL (Gas To Liquids (GTL), Biomass To Liquids (BTL) ou Coal To Liquids (CTL)) par synthèse Fischer Tropsch.

La génération de goudrons au cours du procédé et la corrosion provoquée par des espèces inorganiques volatiles sont les principaux problèmes de ce procédé.

#### - Gazéification par fluide supercritique

Les fluides supercritiques sont utilisés au stade industriel depuis 30 ans (par exemple, la décaféination par scCO<sub>2</sub>). Lorsqu'un composé atteint une température et une pression supérieures à celles de son point critique, il se trouve à l'état supercritique. Trois fluides sont principalement utilisés, le dioxyde de carbone, le méthanol et l'eau <sup>[27]</sup>. L'avantage de l'utilisation de fluides supercritiques est leur capacité à dissoudre l'essentiel des matières organiques difficilement solubles dans des solvants usuels.

## - Pyrolyse

La pyrolyse est un procédé permettant la conversion de la lignocellulose solide en trois phases valorisables : du charbon végétal, de l'huile contenant des composés organiques condensables et une phase gazeuse constituée de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Cette conversion est réalisée à haute température (de 500 à 800°C), soit en absence totale d'oxygène, soit avec une faible proportion d'oxygène, limitant les réactions d'oxydation de la biomasse. Le Tableau 3 répertorie les différents procédés de pyrolyse. La pyrolyse rapide est la technique plus appliquée, car elle offre de bons rendements.

Tableau 3 : Les différents procédés de pyrolyse et les produits obtenus <sup>[25]</sup>

Conditions	Phase obtenue majoritairement
Pyrogazéification Chauffage rapide (100°C.s <sup>-1</sup> ) ; T élevée >800°C	Gaz (70-80%)
Pyrolyse rapide Chauffage rapide (>100°C.s <sup>-1</sup> ) ; T faible 500°C	Huiles (50-80%)
Pyrolyse lente Chauffage lent (<50°C.s <sup>-1</sup> ) ; T faible 500°C	Charbon végétal

## - Liquéfaction directe (HTU)

La liquéfaction consiste à mettre en contact la biomasse cellulosique avec de l'eau à une température élevée (au dessus de 200°C) et sous pression (5 MPa) dans des temps de contact courts <sup>[28]</sup>. La liquéfaction directe de la lignocellulose permet d'accéder au « bio-crude » (mélange de produits organiques liquides, de gaz légers et de résidus solides) à haute valeur énergétique, plus stable que le « bio-oil ».

## I.4. Conclusion

La biomasse lignocellulosique se révèle être une matière complexe, composée principalement de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine. Elle présente l'avantage d'être largement disponible dans la nature et constitue une source de carbone renouvelable pouvant potentiellement remplacer l'énergie d'origine fossile. Néanmoins, la grande variabilité de sa composition fait de sa valorisation un véritable challenge. De nombreuses études sur la valorisation globale de la biomasse lignocellulosique ont été et sont encore réalisées.

Selon les conditions de température, de pression, de durée de réaction et de solvant, une large gamme de produits potentiellement valorisables est obtenue, allant des biocarburants aux molécules plateformes.

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de cette thèse à la valorisation d'un seul composé de la biomasse, à savoir la cellulose. Comme dit précédemment, la valorisation de la cellulose représente encore de nos jours un verrou majeur, étant donné sa forte résistance aux réactions chimiques et son insolubilité dans de nombreux solvants conventionnels. Nous allons donc nous intéresser par la suite aux méthodes de prétraitement et d'isolation de la cellulose à partir de la biomasse lignocellulosique. De plus, la cellulose possède des caractéristiques bien spécifiques, témoignant de l'état morphologique dans lequel elle se trouve. C'est pourquoi les méthodes de caractérisation de la cellulose seront aussi présentées dans le prochain chapitre.

## **II. PRETRAITEMENT, ISOLATION ET CARACTERISATION DE LA CELLULOSE**

### **II.1. Prétraitement de la biomasse lignocellulosique : isolation de la cellulose**

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Pour cela, plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu <sup>[29]</sup> :

- Abaissement de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide
- Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide.

Ces prétraitements peuvent être de nature physique, thermo-physico-chimique ou thermo-chimique (Tableau 4). En phase liquide sont retrouvés la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse des hémicelluloses, et dans la phase solide la cellulose avec potentiellement les hémicelluloses et la lignine non hydrolysées. Un prétraitement efficace de la cellulose doit aussi permettre de réduire la taille des particules (5  $\mu\text{m}$ ) tout en préservant la matière cellulosique de réactions de dégradation menant à des inhibiteurs potentiels de transformations chimiques ou biochimiques ultérieures.

Tableau 4 : Procédés de prétraitements de la biomasse lignocellulosique <sup>[29]</sup>

<b>Procédés physiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-<b>Broyage mécanique</b> (fragments &lt; 2 mm)</li> <li>-<b>Thermolyse</b> (chauffage à T&lt;200°C suivi d'une hydrolyse acide)</li> </ul>
<b>Procédés thermo-physico-chimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-<b>Thermohydrolyse</b> (cuisson sous forte pression (5 MPa) à 200°C pendant 15 à 60 minutes. Permet la solubilisation de la lignine et des hémicelluloses)</li> <li>-<b>Explosion à la vapeur</b> (injection de vapeur à haute pression pendant quelques secondes suivie d'une détente brutale à pression atmosphérique)</li> <li>-<b>Procédé AFEX</b> (Ammonia Fiber Explosion)</li> </ul>
<b>Procédés physico-chimiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-<b>Hydrolyse à l'acide dilué</b></li> <li>-<b>Prétraitement en milieu alcalin</b> (solubilisation quasi-totale de la lignine et d'une partie des hémicelluloses, gonflement des fibres de cellulose)</li> <li>-<b>Procédé Organosolv</b> (solubilisation et extraction de la lignine et des hémicelluloses dans un solvant organique)</li> <li>-<b>Procédés d'oxydation chimique</b></li> <li>-<b>Procédés biologiques</b> (enzymes de type peroxydase ou champignons lignolytiques)</li> </ul>

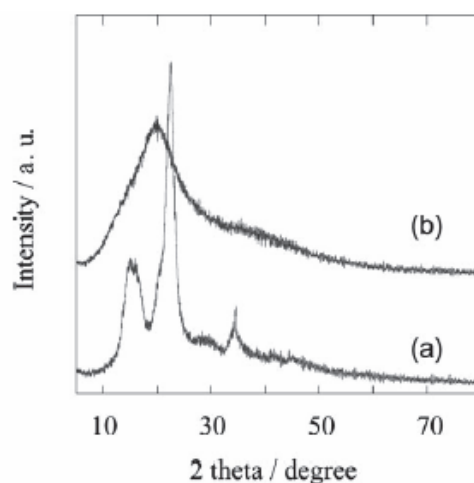
### II.1.a. Technique physique : broyage mécanique

Les prétraitements par broyage mécanique ont pour objectif d'augmenter la surface accessible de la cellulose. Il a été observé qu'un prétraitement mécanique suffisamment intense conduit à la rupture de la structure cristalline de la cellulose, réduisant ainsi le DP (degré de polymérisation) <sup>[30]</sup> et le taux de cristallinité de la cellulose.

Plusieurs techniques de broyage sont reportées dans la littérature. Différents types de broyeurs sont utilisés, tels que le broyeur à deux cylindres <sup>[31]</sup>, ou encore le broyeur à boules <sup>[32],[33]</sup>. Plusieurs paramètres entrent en jeu lors du broyage, comme le temps de broyage, le diamètre des cylindres ou des boules utilisés.

Des études ont montré l'efficacité de prétraitement mécanique de cellulose commerciale en amont de sa conversion hydrothermale par catalyse acide ou métal-acide. Il a été montré dans l'étude de Onda *et al* <sup>[34]</sup> l'efficacité d'un prétraitement de la cellulose Avicel<sup>®</sup> à l'aide d'un broyage avec des billes d'oxyde de zirconium sur la diminution du taux de cristallinité. Les analyses DRX (Figure 8) de la cellulose traitée et non traitée montrent une disparition des pics de diffraction due aux zones cristallines présentes dans la cellulose non traitée (taux de cristallinité de la cellulose Avicel<sup>®</sup> estimé à 70%).

Figure 8 : Spectres DRX de la cellulose avant (a) et après (b) le traitement par broyage mécanique<sup>[34]</sup>



D'autres études ont repris ce prétraitement mécanique de la cellulose, en le combinant à une conversion hydrothermale en présence de catalyseurs acides<sup>[35]</sup> ou métalliques<sup>[36, 37]</sup>. Ainsi, les résultats obtenus dans la littérature sur l'influence du broyage sur la cellulose semblent montrer qu'un tel prétraitement permettrait un gain de réactivité de la cellulose lors par exemple de l'hydrolyse par effet de la diminution de son taux de cristallinité. C'est aussi un élément qui rend difficile l'analyse comparative des résultats publiés sur la transformation catalytique de la cellulose ayant subi différents prétraitements. De plus, la durée nécessaire de broyage pour avoir un résultat significatif sur la conversion de la cellulose rend ce prétraitement difficilement concevable à grande échelle.

### II.1.b. Techniques thermo-physico-chimiques<sup>[29]</sup>

#### - Thermohydrolyse

Le procédé de thermohydrolyse est un procédé discontinu, et se réalise à des températures comprises entre 200 et 230°C pour une durée de 15 à 60 minutes (pression > 5 MPa). La thermohydrolyse permet une dissolution complète des hémicelluloses et de la lignine, en augmentant la surface spécifique de la matrice cellulosique. De plus, une diminution du taux de cristallinité de la cellulose est aussi observée.

#### - Explosion à la vapeur

Le procédé d'explosion à la vapeur de la cellulose s'effectue à haute pression par injection de vapeur saturée (1 ou 5 MPa) et à haute température (185-260°C), où s'ensuit une détente



brutale pour revenir à pression atmosphérique dans le but de désintégrer la matière <sup>[38]</sup>. Des méthodologies dérivées ont été développées pour augmenter les rendements en contrôlant l'influence de l'injection d'acide sulfurique, ou de dioxyde de soufre au sein du procédé <sup>[39]</sup>. La technique d'explosion à la vapeur conduit à une hydrolyse partielle des hémicelluloses, s'accompagnant néanmoins d'une destruction importante de la structure de la matière.

#### - Procédé AFEX

Le procédé AFEX consiste à traiter la matière lignocellulosique avec de l'ammoniac liquide anhydre, sous pression (0,1 à 0,4 MPa) et à des températures modérées (50 à 90°C), sous agitation mécanique pendant 30 minutes (Holtzapfle *et al* <sup>[40]</sup>). Puis la pression est relâchée brusquement, provoquant une rupture dans les fibres du matériau, et augmentant ainsi la surface spécifique disponible pour l'hydrolyse. L'avantage de ce procédé est son coût plus faible que l'explosion à la vapeur, et le recyclage de l'ammoniac au sein du procédé. Néanmoins, il est peu adapté aux matériaux fortement ligneux et les hémicelluloses sont peu solubilisées.

### **II.1.c. Techniques physico-chimiques**

#### - Hydrolyse à l'acide dilué

Le prétraitement à l'acide dilué s'effectue en présence d'acide liquide dilué de type H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl ou HNO<sub>3</sub> <sup>[41],[42]</sup> (0.5 à 3% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique), à des températures comprises entre 60 et 200°C pour des temps de séjour de l'ordre de 10 secondes en réacteur piston ou de 30 minutes en réaction à percolation. De nombreux travaux décrivent l'efficacité de prétraitements acides pour isoler la cellulose avec un degré de pureté maximal. En effet, cette technique permet une hydrolyse totale des hémicelluloses en monomères et une solubilisation partielle de la lignine.

#### - Prétraitement en milieu alcalin

Le prétraitement en milieu alcalin s'effectue en présence de soude (8 à 12% par rapport à la teneur en matière sèche du matériau lignocellulosique) à des températures comprises entre 80 et 120°C, pour des temps de séjours de 30 à 60 minutes. Ce prétraitement permet une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses, et conduit à un gonflement des

fibres de la cellulose. Le degré de polymérisation (DP) et le taux de cristallinité de la cellulose sont aussi diminués.

#### - Procédé Organosolv

Le procédé Organosolv, issu de l'industrie papetière, consiste à traiter le matériau lignocellulosique dans un solvant organique (méthanol ou éthanol) en présence d'HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour des températures inférieures à 185°C. Il permet une solubilisation et une extraction de la lignine et des hémicelluloses.

#### - Procédé d'oxydation chimique

Les prétraitements par oxydation chimique, ozonolyse <sup>[41]</sup> (barbotage O<sub>3</sub> à 10% en poids par rapport au matériau, 4°C, 30 à 90 minutes) ou oxydation humide <sup>[41]</sup> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.5 à 2% en poids par rapport au matériau, 90-120°C, 30 à 90 minutes), sont connus pour accroître la conversion enzymatique de la cellulose à travers une délignification importante et une solubilisation partielle des hémicelluloses. Une réduction de la cristallinité de la cellulose est aussi observée <sup>[43]</sup>. Un tel prétraitement permet d'éviter l'étape de neutralisation requise dans les prétraitements à l'acide sulfurique.

### **II.1.d. Celluloses commerciales**

La plupart des procédés de prétraitement de la biomasse lignocellulosique permettent d'obtenir des celluloses avec de hauts degrés de pureté, rendant leur commercialisation à grande échelle possible. Le Tableau 5 présente une liste non exhaustive de celluloses commercialisées, ayant des caractéristiques bien spécifiques en termes de pureté (% glucose) et de cristallinité. On retrouve des celluloses de type I et II, qui sont des formes polymorphiques, de structures cristallines différentes. La cellulose I est issue la cellulose native, tandis que la cellulose II est issue de la régénération ou du mercerisage de la cellulose I, procédé qui consiste à traiter des fibres de cellulose en présence de soude caustique <sup>[44]</sup>.

Tableau 5 : Les différents types de cellulose commerciales <sup>[45]</sup>

Matériau cellulosique	Composition chimique (% mol)			Cristallinité (%)
	Glucose	Mannose	Xylose	
<b>Cellulose I</b>				
Avicel	96,2	2,0	1,8	71
Sigmacell	95	5		55
Ramie	99,3	0,4	0,2	71
Fibres de coton	99,8	0,1	0,1	71
Raycord XP <sup>a</sup>	98,2	0,7	1,1	63
Olympie <sup>a</sup>	90,4	7,0	2,6	55
Acetakraft <sup>b</sup>	98,5	0,3	1,2	63
Croix <sup>b</sup>	78,8	0,2	21,0	60
MFC <sup>c</sup>	93,6	3,7	2,7	56
Papier	79,6	0,1	20,3	-
<b>Cellulose II</b>				
Lyocell <sup>d</sup>	98,6	0,3	1,2	55
Rayonne	97,6	0,8	1,6	39
Cellophane	96,3	1,4	2,4	48

<sup>a</sup> pulpe de conifère sulfatée

<sup>b</sup> pulpe de feuillu préhydrolysée

<sup>d</sup> dissout dans du N-méthylmorpholine-N-oxyde

## II.2.Méthodes de caractérisation de la cellulose

### II.2.a.Taux de cristallinité de la cellulose

Les chaînes cellulosiques, composées d'unités glucose, s'agglomèrent de manière structurée avec la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes et à l'intérieur de chaque chaîne cellulosique. Les microfibrilles ainsi agglomérées présentent des régions hautement ordonnées (zones cristallines) et désordonnées (zones amorphes).

Ainsi, la modification de cristallinité de la cellulose par différents degrés d'hydrolyse peut être directement observée et mesurée à l'aide de techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie RMN <sup>13</sup>C du solide.

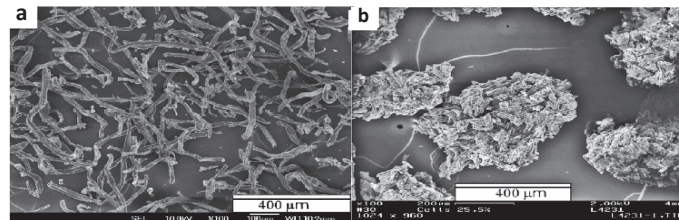
Plus précisément, le taux de cristallinité de la cellulose est directement déterminé à partir des analyses DRX et RMN, tandis que la MEB permet de suivre les changements morphologiques de la cellulose.

Zhao *et al* <sup>[46]</sup> ont notamment reporté les changements morphologiques de fibres de cellulose lors d'une hydrolyse acide par MEB, DRX, et RMN <sup>13</sup>C.

Les images de MEB réalisées sur des fibres de cellulose non traitées et des fibres de cellulose hydrolysées avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont présentées sur la Figure 9. Ainsi, on peut remarquer que les macrofibrilles de coton non traitées sont parfaitement séparées et ont une longueur de 300-

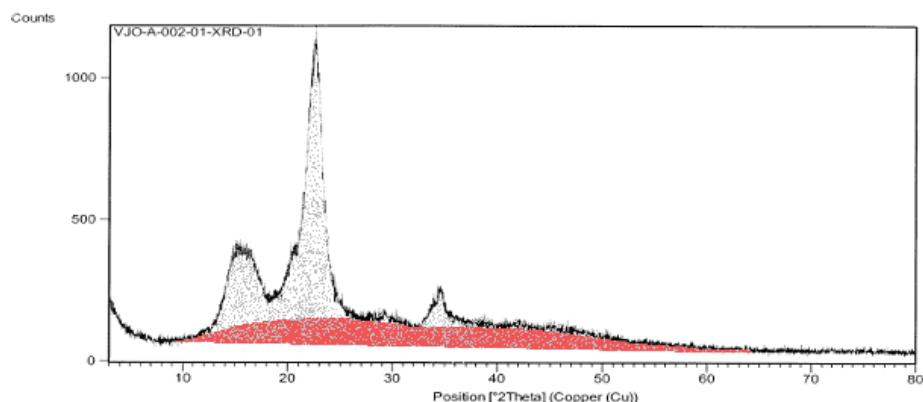
500 µm et un diamètre de 10-20 µm. Après hydrolyse de 25,5% de la cellulose, on observe la formation d'agrégats composés de microfibrilles plus courtes avec un diamètre réduit de l'ordre de 20 à 30 nm.

Figure 9 : Images MEB 100x : a : fibres de coton non traitées ; b : fibres de coton après hydrolyse de 25,5% de la cellulose <sup>[46]</sup>



Ainsi, l'analyse MEB peut témoigner de changements morphologiques importants de la cellulose suite à l'hydrolyse. Néanmoins, des analyses DRX complémentaires (Figure 11.a) ont montré que l'hydrolyse ne provoquait aucune modification dans ces conditions ; et que le taux de cristallinité demeurerait inchangé (pas d'hydrolyse privilégiée sur les zones amorphes de la cellulose). Le taux de cristallinité déterminé par DRX est représenté par l'aire totale (en pointillé gris sur la Figure 10) soustraite de l'aire de la partie amorphe en rouge sur la Figure 10. La partie amorphe est en effet attribuée au bruit de fond du spectre de DRX, puisque n'ayant pas de diffusion aux grands angles <sup>[47]</sup>.

Figure 10 : Spectre de DRX du résidu solide issu d'hydrolyse de la cellulose

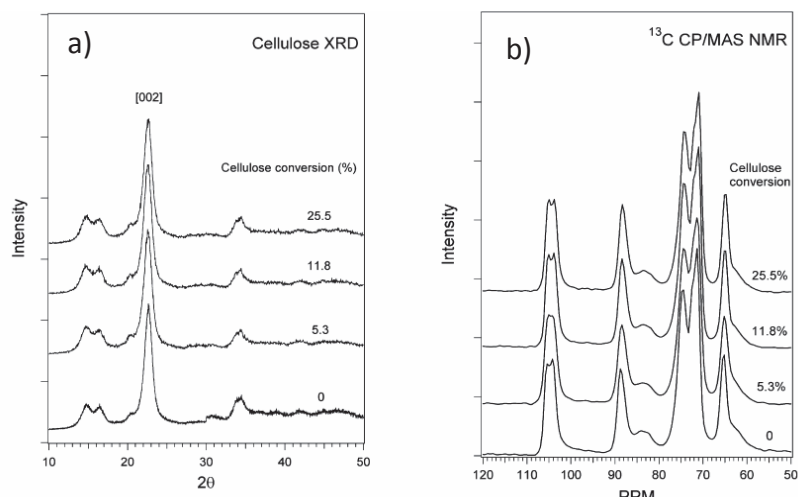


On obtient le taux de cristallinité en effectuant le rapport suivant :

$$Tx_{cristallinité} (\%) = \frac{Aire_{totale} - Aire_{partie\ amorphe}}{Aire_{totale}}$$

Ces données ont été confirmées par la RMN  $^{13}\text{C}$ , qui montre que le ratio  $C_{4(79-86\text{ppm})}/C_{4(86-92\text{ppm})}$  utilisé pour estimer le taux de cristallinité de la cellulose est le même aux différents stades de l'hydrolyse.

Figure 11 : Spectres DRX (a) et spectres RMN (CP/MAS)  $^{13}\text{C}$  (b) des fibres de coton non traitées et à différents % d'hydrolyse de la cellulose <sup>[46]</sup>



## II.2.b. Degré de polymérisation de la cellulose

La cellulose est caractérisée par son degré de polymérisation (DP), défini comme étant le nombre moyen d'unités glycosyles. Dans le Tableau 6 sont référencés les DP de plusieurs matériaux cellulosiques. Le DP peut ainsi varier de quelques centaines à plusieurs milliers d'unités monomériques, correspondant à des masses molaires moyennes de 40 000 à 1 400 000 g/mol.

Tableau 6 : Degré de polymérisation de celluloses issues de différentes sources <sup>[48, 49]</sup>

Type de cellulose	DP
Coton brut	7000
Coton purifié	1500-300
Duvets de coton	6500
Lin	8000
Ramie	6500
$\alpha$ -cellulose	1100-800
Epicéa	3300
Hêtre	3050
Peuplier tremble	2500
Sapin	2500
Cellulose bactérienne	2700
Cellulose Sigmacell commerciale	250

La mesure du DP peut s'effectuer suivant différentes méthodes analytiques notamment par la mesure de la viscosité intrinsèque et par chromatographie d'exclusion stérique.

#### - Mesure de viscosité intrinsèque

Le DP moyen de la cellulose peut être déterminé à partir de la viscosité intrinsèque en utilisant l'équation de Mark-Houwink à 25°C et avec une solution à 0.5 mol/L de cupriéthylènediammine :

$$\eta = K (DP)^\alpha$$

$\eta$  : viscosité intrinsèque de la cellulose

K : constante égale à 1.7

DP : degré de polymérisation moyen de la cellulose

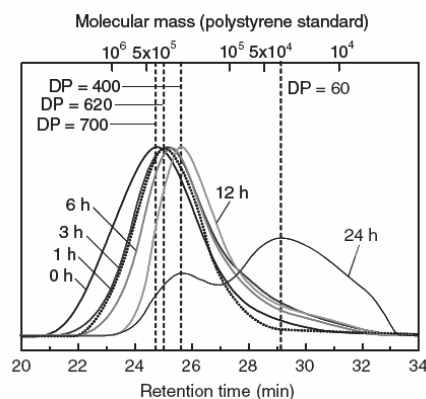
$\alpha$  : constante égale à 0.8

La mesure s'effectue selon la méthode standard ASTM D1795-95.

#### - Chromatographie d'exclusion stérique

La méthode par chromatographie d'exclusion stérique se réalise sur le dérivé phénylcarbamate de la cellulose, comme le montre l'étude de Shimada *et al* [50]. La cellulose est mise en contact avec de la pyridine et du phényl isocyanate à 80°C pendant 48h. Le solide est ensuite séché pendant 24h puis dissout dans du THF pour être analysé [50, 51]. Cela permet ainsi d'obtenir un chromatogramme fournissant la masse molaire de la cellulose (distribution massique) en comparaison avec le standard polystyrène (Figure 12).

Figure 12 : Chromatogrammes d'exclusion stérique d'échantillons de cellulose

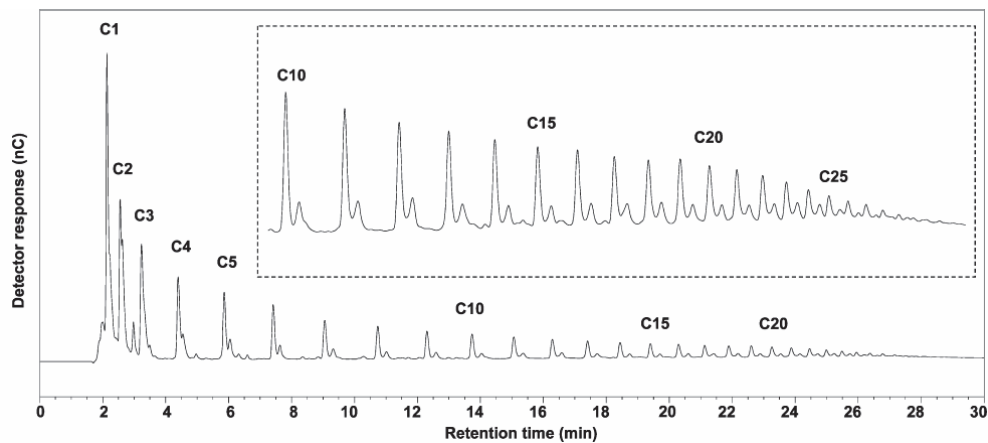


#### - Chromatographie ionique à ampérométrie pulsée

Cette technique concerne l'analyse d'oligosaccharides issus de la dépolymérisation partielle de la cellulose, notamment en milieu eau surchauffée (T>150°C) [52, 53]. Dans l'étude de Yu *et*

al<sup>[54, 55]</sup>, la chromatographie ionique permet de déterminer la distribution des oligomères de glucose, présents dans la phase liquide après conversion de la cellulose en milieu eau surchauffée. La détection des oligosaccharides s'effectue à l'aide d'un détecteur à ampérométrie pulsée. Ainsi, une gamme d'oligosaccharides jusqu'à un DP de 30 a pu être mise en évidence<sup>[54]</sup>.

Figure 13 : Chromatogramme type des oligosaccharides présents en phase liquide après conversion de la cellulose en milieu eau surchauffée<sup>[55]</sup>



### II.3.Conclusion

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosique consiste à isoler la fraction cellulosique, tout en la rendant plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Une multitude de prétraitements peuvent être envisagés, dans des conditions opératoires variées, conduisant à des fractions cellulosiques ayant différentes propriétés physico-chimiques. En effet, la cellulose se caractérise par son degré de polymérisation, son taux de cristallinité et une taille de particules. Ces trois paramètres se révèlent essentiels sur la réactivité de la cellulose pour sa conversion ultérieure. Nous avons décidé dans cette étude d'utiliser principalement la cellulose microcristalline Sigmacell, ayant un DP de 250, un taux de cristallinité de 55% et une taille de particules de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . La cellulose Sigmacell présente l'avantage d'être homogène d'un lot à un autre, ce qui permettra une comparaison avec les données de la littérature.

### III. CONVERSION DE LA CELLULOSE

#### III.1.Intérêt de la valorisation de la cellulose

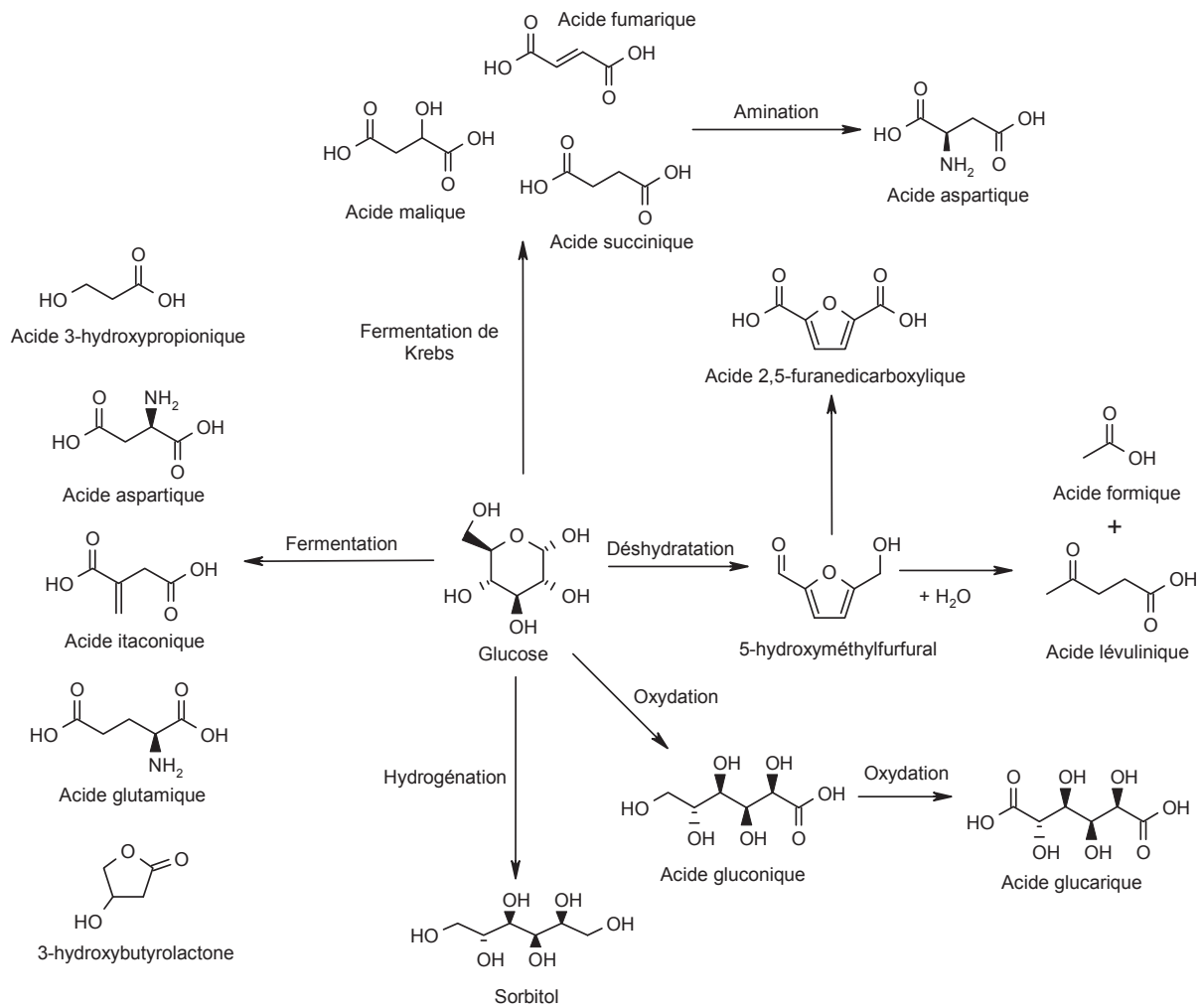
Comme dit précédemment, la cellulose est composée d'unités glucoses reliées par des ponts  $\beta$ -1,4-glycosidiques. Sa transformation permet non seulement d'accéder au bioéthanol par fermentation des sucres (glucose) mais aussi à divers intermédiaires organiques à haute valeur ajoutée. Le département de l'énergie américain (DOE) a identifié une douzaine de molécules plateformes ayant un fort potentiel et issues de la sucrochimie <sup>[56]</sup>. Le glucose, issu de la dépolymérisation de la cellulose, peut être converti en différents produits valorisables (Figure 14).

Une voie de transformation du glucose via son hydrogénation conduit au sorbitol, qui est utilisé comme agent sucrant dans les produits diététiques et les médicaments. Il constitue de plus la matière première pour la synthèse de produits à haute valeur ajoutée tel que l'isosorbide (additif pour augmenter la température de transition vitreuse du polyéthylène téréphtalate (PET)), le 1,4-sorbitan (surfactant) ou encore le L-sorbose (précurseur de la vitamine C).

La déshydratation du glucose mène au 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), lui-même donnant après réhydratation l'acide lévulinique et l'acide formique. Le 5-HMF est aussi appelé à trouver des applications dans le domaine de la préparation de bio-polymères par substitution des monomères issus de la pétrochimie comme l'acide téréphtalique. Les dérivés d'esters de l'acide lévulinique sont utilisés comme plastifiants dans des composants polymères et comme additifs carburants ou solvants. L'acide formique est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'industrie textile (teintures, traitement du cuir) ou encore lors de la fabrication d'insecticides. Enfin, l'oxydation du glucose conduit aux acides gluconique et glucarique, produits essentiels pour l'industrie chimique.



Figure 14 : Intermédiaires chimiques à haute valeur ajoutée issus du glucose [22, 57]



De nombreux composés clés peuvent ainsi être issus de la valorisation de la cellulose, et peuvent se substituer à un grand nombre d'intermédiaires provenant de la pétrochimie usuelle.

Les procédés de conversion de la cellulose sont en pleine émergence de nos jours, même si les premiers procédés par catalyse homogène acide datent des années 1930. Des voies récentes de conversion de la cellulose ont vu le jour, dans le but d'utiliser des procédés plus efficaces et ayant un meilleur bilan environnemental.

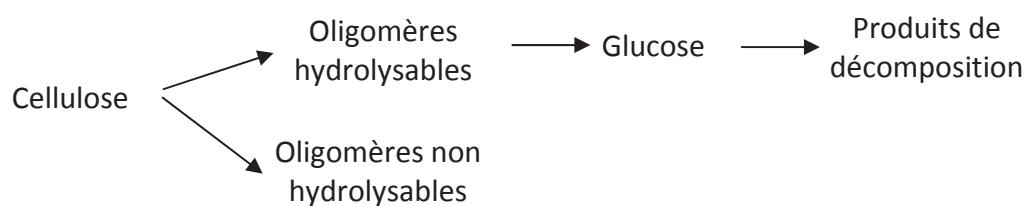
### III.2. Hydrolyse de la cellulose par catalyse acide homogène

L'hydrolyse des liaisons  $\beta$ -1,4-glycosidiques entre les unités glucose de la cellulose reste un verrou majeur à son exploitation. De part sa forte cristallinité et son dense réseau de liaisons hydrogène, l'hydrolyse de la cellulose est beaucoup plus difficile que celle de l'amidon.

Le schéma réactionnel de l'hydrolyse acide, présenté notamment par Mok *et al* <sup>[58]</sup>, montre que la réaction d'hydrolyse acido-catalysée est concurrencée par une réaction parasite (Figure 15). En effet, la cellulose subit d'abord une dépolymérisation par scission des ponts glycosidiques pour donner des oligosaccharides tels que la cellobiose, le lactose ou encore le maltotriose.

Ces oligosaccharides subissent par la suite une hydrolyse pour former le glucose, qui lui-même, en condition acide, se transforme en 5-HMF, acide lévulinique et acide formique. La réaction parasite, aussi promue par des acides, conduit à des produits plus ou moins insolubles, appelés couramment humines <sup>[59]</sup>.

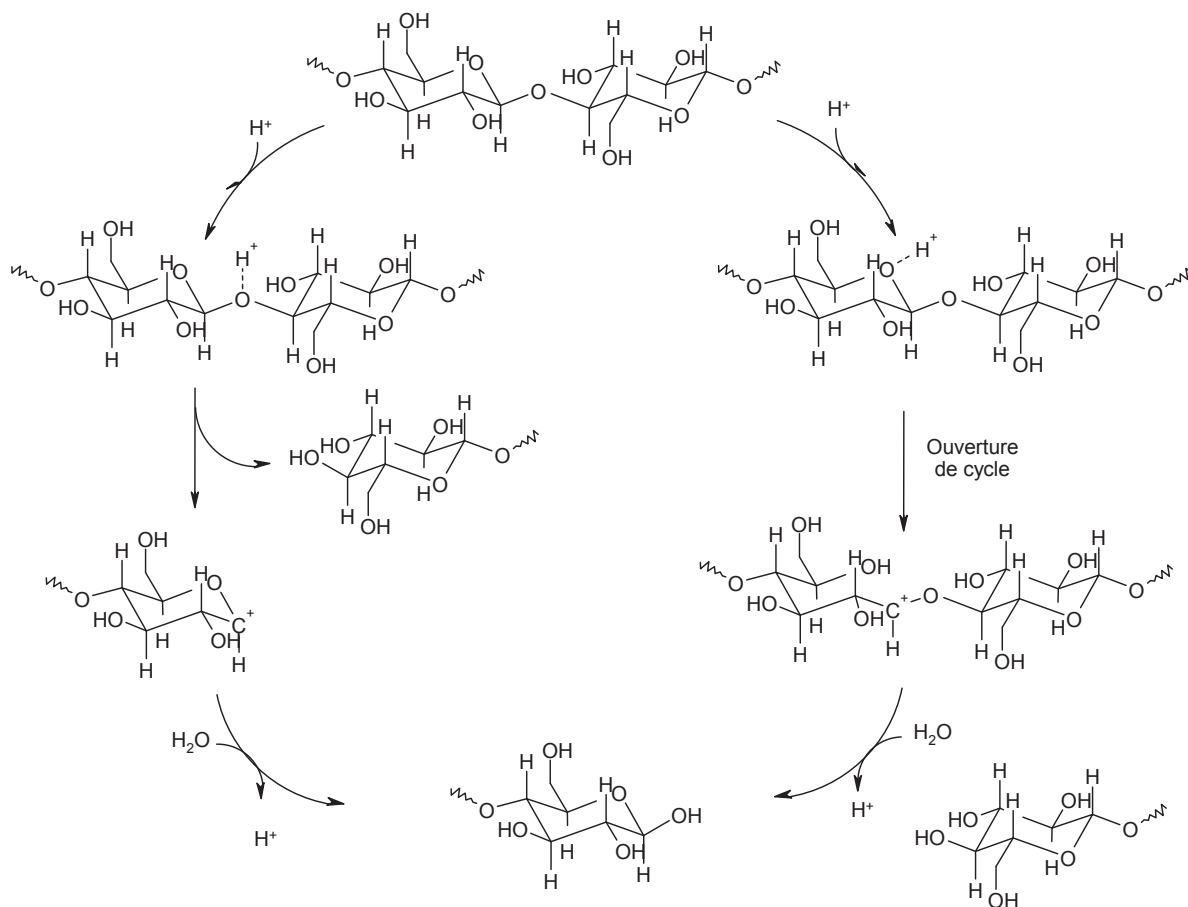
Figure 15 : Schéma réactionnel simplifié de l'hydrolyse acide de la cellulose



L'étude de Mok *et al* <sup>[58]</sup> révèle qu'un rendement maximum de 70% en glucose est atteint à 215°C avec 5 mmol d'acide sulfurique, des températures supérieures favorisant la dégradation du glucose.

La scission des ponts glycosidiques est effectuée par protonation ( $H^+$  issu du catalyseur acide) de l'oxygène formant la liaison  $\beta$ -1,4-glycosidique (voir Figure 16, voie 1). Le proton peut aussi attaquer l'oxygène cyclique présent sur les différents monomères de glucose (Figure 16, voie 2). Les espèces intermédiaires obtenues vont ensuite subir une hydratation par des molécules d'eau, conduisant à la coupure totale des ponts glycosidiques et à l'ouverture des cycles. Ce modèle, présenté dans l'étude de Fan *et al* <sup>[60]</sup> met en exergue que l'efficacité de la conversion de la cellulose est dépendante de la température et des limitations diffusionnelles (réaction en milieu hétérogène).

Figure 16 : Mécanisme proposé par Fan et al<sup>[60]</sup> pour l'hydrolyse acide de la cellulose



L'hydrolyse de la cellulose catalysée par des acides minéraux ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ) concentrés ou dilués a été largement appliquée à l'échelle industrielle<sup>[61]</sup>. Le glucose obtenu en sortie de procédé peut subir une fermentation pour la production d'éthanol, utilisé comme additif à la coupe carburant essence.

### III.2.a. Hydrolyse en milieu acide dilué $H_2SO_4$

L'hydrolyse avec de l'acide dilué est réalisée avec une concentration modérée d'acide (de 0,5% à 1,5% d'acide sulfurique) à des températures comprises entre 170°C et 240°C, pour des durées d'hydrolyse allant de quelques secondes à quelques minutes<sup>[62]</sup>. Le rendement maximal en glucose obtenu est de l'ordre de 50-60%.

Le premier procédé, appelé procédé Scholler<sup>[63]</sup>, a été développé dans les années 1920. C'est un procédé par percolation qui se réalise avec une solution d'acide sulfurique dilué à 0.5% pds. Il consiste à faire passer la solution d'acide sulfurique sur la matière cellulosique

pendant 45 minutes sous 2 MPa de pression <sup>[63]</sup>. La solution de sucres dilués obtenue en sortie de procédé est ensuite neutralisée et traitée par un procédé de fermentation. Le rendement en sucres est de l'ordre de 50%.

D'autres procédés de percolations ont vu le jour durant les années 1930, comme le procédé NYU <sup>[64]</sup>. L'avantage des procédés par percolation est qu'ils conduisent à des rendements corrects en sucres fermentables (peu de produits de dégradation) puisqu'ils sont opérés dans des faibles conditions de température et de concentration en acide. Néanmoins, les multiples lavages à l'eau, utilisés pour obtenir une extraction totale des polyols imposent des étapes de traitement des effluents aqueux en sortie de procédé et conduisent aussi à une diminution de la concentration en sucres.

D'autres types de procédés ont vu le jour, comme par exemple le procédé Madison en 1946 qui est un procédé en flux continu (0.5% pds H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150-180°C) <sup>[49, 65]</sup>. Ce type de procédé est beaucoup plus efficace que le procédé par percolation, puisque le temps de contact court entre l'acide dilué et la matière à traiter permet de limiter la formation des produits de dégradation en faveur des sucres fermentables.

Thompson *et al* <sup>[49, 66]</sup> ont développé le procédé d'hydrolyse en réacteur piston, en travaillant à 240°C avec une solution à 1%pds d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Encore une fois, le très faible temps de contact (0.22 min) permet de maximiser le rendement en glucose.

### **III.2.b. Hydrolyse en milieu acide concentré H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

L'hydrolyse acide catalysée par de l'acide sulfurique concentré est largement évoquée dans la littérature. Les premiers procédés ont été développés durant les années 1930 à 1940 et ont été abandonnés du fait de leurs faibles rentabilités. Ces procédés s'opèrent à faible température (150-180°C), ce qui évite la formation de produits de dégradation et ce qui permet d'obtenir une récupération des sucres presque totale.

Camacho *et al* <sup>[67]</sup> ont démontré qu'une concentration minimale de 70% pds d'acide sulfurique concentré, avec 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> par gramme de cellulose à 35°C pendant 20h était suffisante pour solubiliser 100% de la cellulose et obtenir un rendement en glucose de 32%. Ainsi, en travaillant à de très basses températures (25-40°C), des rendements appréciables en glucose peuvent être obtenus, et sont de plus comparables aux rendements obtenus à haute température et faible concentration d'acide sulfurique.

### III.2.c. Hydrolyse en milieu acide concentré HCl

L'hydrolyse de la cellulose en utilisant un autre acide minéral tel que HCl est aussi reportée dans la littérature. On peut évoquer notamment le procédé Bergius <sup>[62, 68]</sup>, qui emploie l'acide chlorhydrique concentré (40% pds) en réacteur continu, à 35°C pendant une heure. Un rendement de 100% est obtenu pour les sucres facilement hydrolysables. Un des inconvénients de ce procédé est l'emploi de l'HCl, difficilement recyclable, nocif et très corrosif.

Le procédé Noguchi <sup>[49, 69]</sup> est quant à lui mis en œuvre avec de l'acide chlorhydrique gazeux. Une préhydrolyse est réalisée à 100-130°C sur la matière cellulosique avec de la vapeur d'eau. La matière cellulosique est ensuite séchée puis mise en contact avec l'HCl gazeux froid dans un premier temps, puis les particules sont chauffées à 45°C pour compléter l'hydrolyse. Une conversion de 90% en sucres est atteinte dans ce procédé.

Ainsi, étant donné les problèmes d'efficacité, de recyclage et de toxicité des procédés d'hydrolyse en milieu acide liquide, des voies de conversion de la cellulose par des procédés plus propres sont en émergence. De nombreux efforts ont été mis en œuvre pour trouver des procédés d'hydrolyse plus satisfaisants, incluant l'utilisation d'acides liquides, d'enzymes, de liquides ioniques, de fluides supercritiques ou bien encore de catalyseurs hétérogènes.

### III.3. Hydrolyse de la cellulose par catalyse enzymatique

Un des principaux procédés alternatifs à l'hydrolyse acide étudié actuellement est l'hydrolyse enzymatique. L'hydrolyse enzymatique fait appel à l'action des cellulases (endo et exoglucanases, glucosidase, xylanase...), capables de transformer spécifiquement la cellulose en glucose (Figure 17). Ces cellulases sont issues de la fermentation aérobie d'un champignon cellulolytique (*Trichoderma Reesei* ou *Trichoderma Viride*) cultivé sur cellulose à 30°C, dans des conditions aseptiques, à un pH compris entre 5 et 3,5.

Figure 17 : Processus réactionnel de l'hydrolyse enzymatique



L'emploi par exemple d'une cellulase stable et active issue de *Trichoderma viride* permet une conversion de la cellulose de plus de 50% en travaillant à 50°C et à pH 4,8, avec un rendement en glucose de l'ordre de 15 à 50% en système batch (Gan *et al* <sup>[70]</sup>, 50% de glucose au bout de 45h, avec une concentration en enzyme de 0.1 g/l et une concentration en substrat de 25 g/l).

Des travaux sur l'amélioration de ce procédé enzymatique sont d'actualité, en combinant par exemple l'hydrolyse enzymatique avec un milieu fluide supercritique scCO<sub>2</sub> (Park *et al* <sup>[71]</sup>), permettant une amélioration de la vitesse de réaction, du rendement en glucose et de la stabilité de la cellulase.

L'hydrolyse enzymatique possède l'avantage d'éviter les problèmes de corrosion et de rejets acides propres à l'hydrolyse avec les acides liquides, et, de plus, elle est particulièrement sélective en glucose, de part la spécificité de l'action de l'enzyme. Cependant, une utilisation à l'échelle industrielle de ce type d'hydrolyse n'est pas viable actuellement, de part le coût dissuasif de culture des enzymes, mais aussi de part la vitesse lente de réaction menant à des temps de séjour longs.

### **III.4. Conversion de la cellulose en milieux non conventionnels**

#### **III.4.a. Liquides ioniques**

Une des voies émergentes dans le cadre de l'hydrolyse acide de la cellulose est l'emploi de liquides ioniques. Les liquides ioniques sont des sels ayant un point de fusion inférieur à 100°C, et sont composés d'un cation organique comportant un ou plusieurs hétéroatomes (N, P ou S) et d'un anion inorganique ou organique. Ils possèdent de très bonnes propriétés de dissolution pour la majorité des composés organiques et inorganiques, et de plus l'avantage d'être stables à haute température et d'avoir une très faible tension de vapeur. La dissolution de la cellulose en milieu liquide ionique a été publiée pour la première fois par l'étude de Swatloski *et al* <sup>[72]</sup> en 2002.

Depuis, de nouvelles méthodes d'hydrolyse de la cellulose catalysée par des acides minéraux (de type H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans un liquide ionique de type chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium [Bmim]Cl ont été développées dans le but d'accélérer les vitesses de réaction à pression

atmosphérique, à relativement basse température et sans prétraitement de la cellulose [73],[74].

L'emploi de catalyseurs hétérogènes en milieu liquide ionique a aussi été étudié. On peut citer notamment l'étude de Rinaldi *et al* [75] qui a mis en exergue l'extension de la dépolymérisation de la cellulose alpha en milieu chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BmimCl) en présence de catalyseurs solides acides. Néanmoins, une étude réalisée plus tard par la même équipe (Rinaldi *et al*, [76]) montre l'instabilité dans ces conditions de la résine Amberlyst 15, avec une lixiviation massive de protons dans le milieu, assimilant ainsi l'action du solide à de la catalyse homogène.

### **III.4.b.Fluides subcritiques et supercritiques**

L'emploi de fluides supercritiques est plébiscité pour solubiliser la cellulose, rendant par la suite sa transformation plus aisée. Le domaine supercritique est atteint lorsqu'un fluide est chauffé au dessus de sa température supercritique et est compressé au-delà de sa pression critique. Pour exemple, le point critique de l'eau est à 374.15°C sous 22.12 MPa. Un fluide est en condition subcritique lorsque le fluide se trouve à une pression et une température légèrement inférieurs au point critique.

#### **- Milieu eau**

En 1993, Adschiri *et al* [77] ont montré que la conversion de la cellulose en milieu eau supercritique fonctionnait comme une catalyse acide. Le système (cellulose et eau) est placé sous une pression de 25 MPa, et chauffé à 200°C. Les résultats obtenus lors de cette étude montrent donc qu'une conversion efficace de la cellulose en espèces solubles en condition eau subcritique ou supercritique (200-377°C, 25 MPa) est réalisable sans catalyseur acide, ce qui permet d'éviter la génération de déchets aqueux acides, et d'avoir une vitesse de réaction rapide. Un des inconvénients de l'emploi de l'eau supercritique dans le cadre de l'hydrolyse de la cellulose est la dégradation du glucose lors d'un temps de traitement long ainsi que des conditions de température et de pression sévères.

Saka *et al* [45] (1999) montrent en effet l'évolution rapide du glucose, de la cellobiose, cellotriose et du lévoglucosan entre 5 et 10 secondes de traitement (35 MPa, 500°C), puis

leurs disparitions aux alentours des 45 secondes. Il est donc important de maîtriser le temps de traitement de la cellulose en milieu eau supercritique.

#### - Milieu méthanol

Ishikawa *et al* <sup>[78]</sup> se sont intéressés à la conversion de la cellulose en milieu méthanol supercritique. Le méthanol possède une température critique de 239°C et une pression critique de 8,09 MPa, ce qui permet de travailler dans des conditions moins sévères par rapport à l'eau supercritique.

Les auteurs ont réalisé dans ces conditions, la conversion d'une cellulose commerciale, de fibres de coton et de pâte à papier dans un réacteur continu. 150 mg de matériau cellulosique dans 5 ml de méthanol sont hydrolysés, à des températures variant de 220 à 450°C, et des temps de réaction de 30 secondes à 30 minutes. La nature et la structure de la cellulose ont un impact sur l'efficacité de l'hydrolyse. Au bout de 7 min de réaction, la cellulose commerciale Avicel<sup>®</sup> est complètement dissoute, alors qu'il reste respectivement 65% et 40 % de résidus pour les fibres de coton et la pâte à papier au bout de 10 minutes de traitement, à 350°C sous 43 MPa. Ceci est expliqué par le fait que la cellulose commerciale se présente sous forme de poudre, contrairement aux fibres de coton et à la pâte à papier qui sont sous forme de fibres. Ainsi, la cellulose Avicel<sup>®</sup> est plus accessible aux molécules de méthanol et se décompose donc plus rapidement.

L'étude de Rataboul *et al* <sup>[79]</sup> réalisée en milieu méthanol-eau (90/10) supercritique a mis en évidence l'efficacité de mélanges de fluides supercritiques associés à des solides acides tels que les sels de césium de l'acide phosphotungstique  $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$  ou la zircone sulfatée ZrS sur la conversion sélective de la cellulose en lévulinate de méthyle. Ainsi, il a été montré que l'emploi d'un mélange de fluides supercritiques méthanol/eau, permet une solubilisation rapide et totale de la cellulose en produisant l'acide lévulinique. L'association de ce milieu avec un catalyseur acide solide  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  permet d'orienter sélectivement la réaction vers le lévulinate de méthyle.

#### III.4.c. Micro-ondes

L'utilisation de radiations micro-ondes pour accélérer diverses réactions organiques a émergé lors des dix dernières années. La chimie des radiations micro-ondes repose sur la



capacité du milieu réactionnel à adsorber l'énergie micro ondes, favorisant ainsi les réactions incluant des mécanismes de conduction ionique ou de polarisation dipolaire <sup>[80, 81]</sup>. L'hydrolyse de matériaux lignocellulosiques en milieux acide ou basique sous micro ondes s'est ainsi révélée efficace <sup>[82]</sup>. Les réactions d'hydrolyse en présence d'enzymes ou de liquide ioniques voient aussi leurs conversions augmenter sous micro-ondes <sup>[83, 84]</sup>. L'étude de Wu *et al* <sup>[80]</sup> a mis en évidence l'efficacité de la conversion de cellulose cristalline par catalyse acide sous micro-ondes. Le catalyseur acide utilisé est de type acide de Brønsted, et se rapproche du catalyseur mis au point par Suganuma *et al* <sup>[85]</sup> (carbone amorphe sulfoné C-SO<sub>3</sub>H).

La présence de radiations micro-ondes augmente significativement la réaction d'hydrolyse et le rendement en sucres, avec 24.1% (90°C, 60 min de réaction) de rendement en sucres sous micro-ondes contre 5% (90°C, 60 min de réaction) de rendement en sucres en conditions conventionnelles (chauffage par bain d'huile). Les auteurs expliquent cette augmentation de l'hydrolyse par la capacité des micro-ondes de détruire la structure cristalline de la cellulose en pénétrant entre les feuillets de la cellulose. Cela permet donc de rendre la cellulose plus accessible par la suite au catalyseur C-SO<sub>3</sub>H.

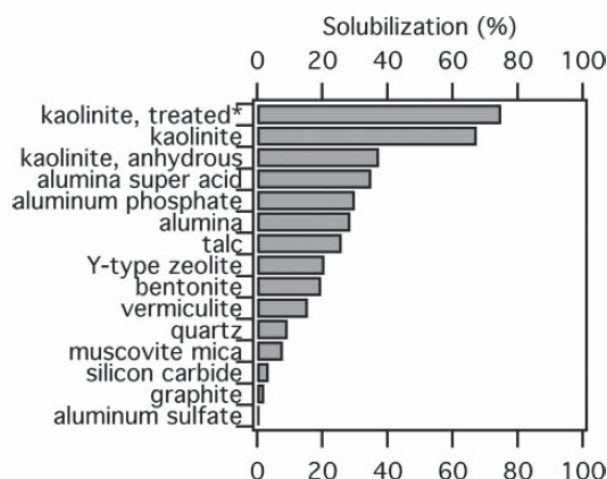
#### **III.4.d.Mécano-catalyse**

Un des verrous majeurs de la conversion par catalyse hétérogène est le problème de diffusion (contact solide-solide). L'étude de Hick *et al* <sup>[86]</sup> montre l'efficacité de la force mécanique sur la conversion catalytique de la cellulose sans solvant. La mécano-catalyse requiert un contact permanent entre la cellulose et le catalyseur hétérogène, sans apport de chaleur externe aux forces de friction.

La Figure 18 regroupe les résultats obtenus lors de la conversion de la cellulose en présence de différents catalyseurs hétérogènes (ratio cellulose:catalyseur de 1:1) au bout de deux heures de broyage. Il est à noter que les auteurs soutiennent que le broyage de la cellulose sans catalyseur n'est pas suffisant pour hydrolyser les ponts glycosidiques, et ne conduit donc pas à une solubilisation de la cellulose. Une solubilisation de la cellulose de 68% est atteinte en présence de kaolinite spécifiquement traitée au bout de deux heures de broyage en conditions sans solvant. Néanmoins, des données sur les rendements en monomères

valorisables ainsi qu'un test comparatif en conditions hydrothermales seraient nécessaires pour avoir un point de comparaison pour évaluer l'efficacité de la mécano-catalyse.

Figure 18 : Résultats des tests catalytiques de conversion de la cellulose au bout de deux heures de broyage (Hick et al<sup>[86]</sup>)



### III.5. Conversion de la cellulose par catalyse hétérogène

#### III.5.a. Hydrolyse de la cellulose par catalyse acide hétérogène

Les références portant sur la conversion de la cellulose en molécules plateformes sont nombreuses et récentes, mais peu font mention de l'utilisation de la catalyse hétérogène acide. Ceci semble s'expliquer par l'insolubilité de la cellulose. En effet, il apparaît au premier abord difficile de faire réagir deux solides entre eux, de part les limitations diffusionnelles évidentes.

C'est l'efficacité de l'hydrolyse en milieu acide liquide, qui a stimulé les études visant à évaluer l'efficacité de divers types de catalyseurs acides sur la conversion de la cellulose.

Une étude récente menée par Onda *et al*<sup>[34]</sup> en 2008 a réalisé l'hydrolyse de la cellulose en regroupant plusieurs types de catalyseurs hétérogènes acides, dont certains déjà testés lors d'une étude antérieure par Fukuoka *et al*<sup>[87]</sup>. En particulier, du charbon actif et du charbon actif sulfoné ont été testés. Le charbon sulfoné est obtenu par traitement avec de l'acide sulfurique dans le but d'augmenter les propriétés acides du charbon. La cellulose commerciale Avicel est préalablement traitée par broyage à boule (20 g de cellulose broyée pendant 48h), puis 0.045 g de cellulose, 0.05 g de catalyseur, 5 ml d'eau sont introduits dans

un autoclave. La réaction se déroule à 150°C pendant 24h sous agitation. Les produits obtenus sont analysés par HPLC.

Les caractéristiques texturales et physico-chimiques des catalyseurs testés sont regroupées dans le Tableau 7. Les supports possédant la plus grande surface spécifique et le plus grand nombre de sites acides sont le charbon actif et le charbon actif sulfoné.

Les résultats catalytiques sont regroupés dans la Figure 19. Les supports silice et alumine n'ont presque aucune activité catalytique et sont similaires à la réaction sans catalyseur. Les zéolithes protoniques présentent des activités intéressantes, et plus le rapport Si/Al est élevé, plus le rendement en glucose serait important. En effet, les zéolithes avec un ratio Si/Al élevé ont un caractère hydrophobe plus prononcé, et ont plus d'affinité pour les composés organiques que l'eau. D'après les auteurs, le charbon actif sulfoné a un caractère hydrophobe encore plus fort, mais le charbon actif, non modifié, de part la faible acidité de ses groupements fonctionnels de surface (fonctions acides carboxyliques), montrerait une faible activité pour l'hydrolyse de la cellulose. Les auteurs expliquent que le charbon actif sulfoné, grâce à la forte acidité des groupements SO<sub>3</sub>H de surface, permet d'obtenir des rendements élevés, avec 40,5% de glucose et 2% de produits solubles. On peut donc observer que le charbon actif sulfoné présente, en plus d'une forte activité catalytique une forte sélectivité en glucose (95%).

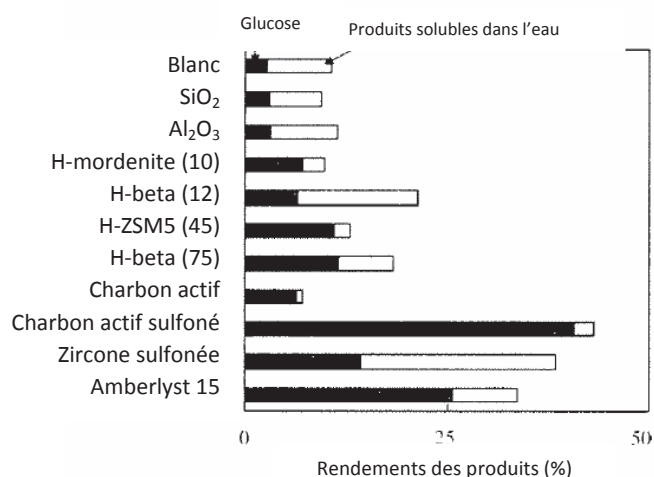
Tableau 7 : Caractéristiques des supports testés lors de l'hydrolyse de la cellulose (Onda et al <sup>[34]</sup>)

	Ratio molaire Si/Al	Nb de sites acides (mmol/g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	nd	0,095	407
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nd	0,049	140
H-mordenite (10)	10	0,7	15
H-beta (12)	13	1,05	105
H-ZSM5 (45)	45	0,30	124
H-beta (75)	75	0,18	315
Charbon actif	nd	1,25	1243
Charbon actif sulfoné	nd	1,63	308
Zircone sulfatée	nd	1,60	52
Amberlyst 15	nd	1,8	nd

Parmi les solides testés, la zircone sulfatée et l'Amberlyst 15 ont donné des rendements en glucose conséquents (respectivement 13 et 25,5%). Néanmoins, des problèmes de lixiviation

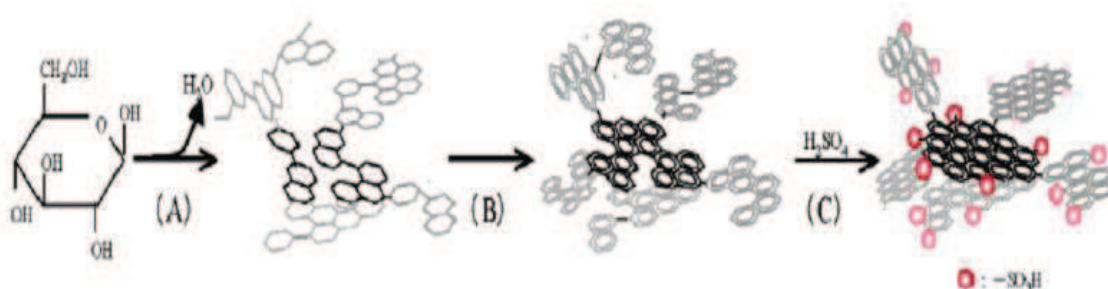
ont été rencontrés durant l'hydrolyse de la cellulose pour la zircone sulfatée, rendant tout recyclage impossible. Des problèmes de stabilité hydrothermale ont de plus été rencontrés avec l'Amberlyst 15 dans les conditions de réaction employées. Le charbon actif sulfoné semble donc constituer un catalyseur approprié pour l'hydrolyse de la cellulose, en présentant une forte activité et une sélectivité élevée en glucose. Des essais de recyclage ont aussi été entrepris, en recyclant trois fois de suite le même catalyseur, des résultats similaires en terme d'activité et de rendement en glucose ont été obtenus. De plus, des variations de temps de réaction, de 0 à 72 h ont montré qu'un palier en rendement en glucose était atteint au bout de 24h, sans dégradation du glucose, contrairement aux procédés classiques d'hydrolyse en milieu acide sulfurique dilué.

Figure 19 : Rendement des produits obtenus lors de l'hydrolyse de la cellulose par divers catalyseurs solides acides. Conditions de réaction : 0.045 g de cellulose broyée, 0.05 g de catalyseur, 5 ml d'eau distillée, 24h, 150°C (Onda et al <sup>[34]</sup>)



En 2008, Suganuma *et al* <sup>[85, 88]</sup> ont évalué l'activité catalytique pour l'hydrolyse de la cellulose d'un composé carboné amorphe possédant des groupements SO<sub>3</sub>H. Le catalyseur est préparé par traitement thermique de cellulose microcristalline Avicel<sup>®</sup> puis fonctionnalisation par action d'acide sulfurique fumant (Figure 20).

Figure 20 : Structure du composé carbone amorphe sulfoné (Suganuma et al <sup>[85]</sup>)



(A) : Pyrolyse ; (B) : Carbonisation ; (C) : Sulfonation

L'hydrolyse de 0,025 g de cellulose Avicel, est effectuée avec 0,3 g de catalyseur, 0,7 g d'eau à 100°C pendant 3 heures. D'autres catalyseurs usuels ont aussi été testés pour pouvoir effectuer une comparaison, comme le montre le Tableau 8.

On peut ainsi observer que la cellulose n'est pas convertie en présence de catalyseurs acides conventionnels comme l'acide niobique, la H-mordenite, le Nafion ou encore l'Amberlyst 15, alors que le carbone amorphe permet d'obtenir un rendement global de 68% en hydrolysat, dont 4% de glucose et 64% de  $\beta$ -1,4-glucan (de type cellobiose ou cellotriose).

Tableau 8 : Hydrolyse de la cellulose par différents catalyseurs acides (Shimizu et al <sup>[85]</sup>)

Catalyseur	Groupe fonctionnel	Densité mmol/g	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g	Rendements en produits d'hydrolyse %
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		20,4	-	Glucose : 10% $\beta$ -1,4 glucan : 38%
Acide niobique	OH	0,4	90	-
H-mordénite	OH	1,4	480	-
Nafion	SO <sub>3</sub> H	0,9	<1	-
Amberlyst 15	SO <sub>3</sub> H	4,8	50	Glucose : 4%
C amorphe-SO <sub>3</sub> H	SO <sub>3</sub> H	1,9		Glucose : 4%
	COOH	0,4	2	$\beta$ -1,4 glucan : 64%
	OH phénolique	2		

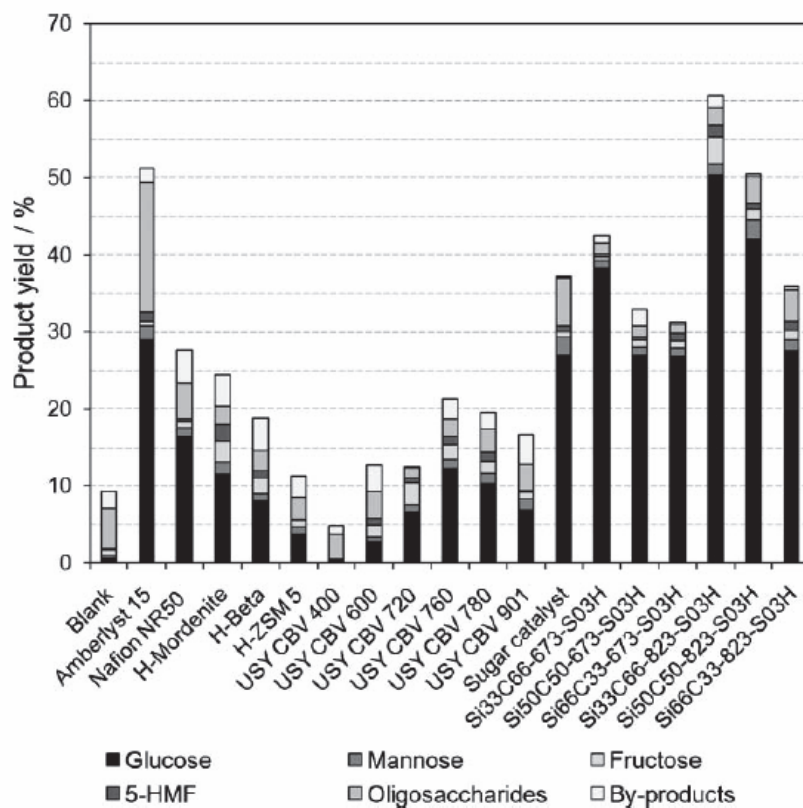
De plus, le catalyseur C<sub>amorphe</sub> sulfoné ne montrerait aucune lixiviation et garderait la même activité catalytique après 25 réutilisations.

Les auteurs <sup>[85]</sup> expliquent que l'efficacité de ce catalyseur n'est pas seulement due à sa surface spécifique et à sa force acide. En effet, il a été observé que le C<sub>amorphe</sub> présentait une forte affinité pour les  $\beta$ -1,4-glucan, y compris la cellulose. Cette forte interaction, permettant une conversion efficace de la cellulose en glucose, serait reliée aux groupements SO<sub>3</sub>H et OH phénoliques du C<sub>amorphe</sub>, qui permettraient d'adsorber sélectivement les  $\beta$ -1,4-glucan, sans adsorber le glucose. Ainsi, malgré une faible surface spécifique (2m<sup>2</sup>/g) et une acidité de Brønsted bien inférieure à celle de l'Amberlyst 15, le C<sub>amorphe</sub> est décrit comme un catalyseur

efficace de l'hydrolyse de la cellulose de part sa capacité à adsorber sélectivement les  $\beta$ -1,4-glucan et sa tolérance à l'eau. L'interaction de surface entre le catalyseur et la cellulose est un paramètre aussi important que l'acidité intrinsèque du catalyseur.

D'autres matériaux hybrides sulfonés ont été testés, comme par exemple dans l'étude de Van de Vyver *et al* [35]. L'hydrolyse de la cellulose en présence du catalyseur nanocomposite/silice sulfoné Si<sub>33</sub>C<sub>66</sub>-823-SO<sub>3</sub>H (Figure 21) mène à un rendement en glucose de 50% avec 80% de sélectivité (0.05 g cellulose broyée, 0.05 g catalyseur, 5 ml H<sub>2</sub>O, 150°C, 24h). Une forte acidité de Brønsted ainsi qu'une surface du catalyseur adsorbant sélectivement les  $\beta$ -1,4-glucan sont présentées comme étant les paramètres influents de la conversion de la cellulose.

Figure 21 : Conversion hydrothermale de la cellulose en présence de catalyseurs acides solides (Van de Vyver *et al* [35]). Conditions de réaction : 0.05 g cellulose broyée, 0.05 g catalyseur, 5 ml H<sub>2</sub>O, 150°C, 24h



Shimizu *et al* [89] ont eux comparé l'effet de l'acidité de Brønsted et de l'acidité de Lewis d'hétéropolyanions de type H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et Sn<sub>0.75</sub>H<sub>0.25</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub> sur la conversion de la cellulose. Des conversions de 23% et 18% ont été respectivement obtenues en présence de

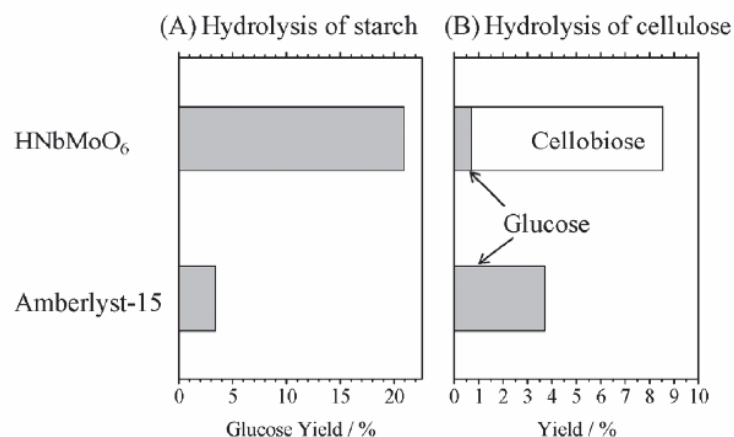
$\text{Sn}_{0.75}\text{H}_{0.25}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  avec une sélectivité en glucose de 83% (0.185 g de cellulose broyée, 0.1 g de catalyseur, 6 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 150°C, 2h).

Tian *et al* <sup>[90]</sup> ont testé l'hétéropolyacide  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  en conditions hydrothermales (ratio cellulose/catalyseur de 0.42, 5ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 180°C, 2h). Un rendement en glucose de 50.5% avec une sélectivité de 90% a été expliqué par l'efficacité de l'acidité de Brønsted sur la coupure des ponts glycosidiques de la cellulose.

Les auteurs décrivent un recyclage des hétéropolyacides après extraction et recristallisation dans l'éther diéthylique. Néanmoins, la nature des hétéropolyanions employés suggère une catalyse plus homogène qu'hétérogène.

En 2008, Takagaki *et al* <sup>[91]</sup> ont évalué le potentiel d'oxydes métalliques  $\text{HTiNbO}_5$  et  $\text{HNbMoO}_6$  sur l'hydrolyse du saccharose, de la cellobiose, de l'amidon et de la cellulose. L'hydrolyse de la cellulose avec  $\text{HNbMoO}_6$  (Figure 22) conduit à un rendement en glucose et cellobiose de 8.5% (0.1 g cellulose, 0.2 g catalyseur, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 130°C, 12h). Les auteurs montrent dans cette étude que la stabilité hydrothermale du catalyseur conduit à des conversions élevées. Une meilleure accessibilité des polysaccharides sur les sites actifs du catalyseur ayant une structure lamellaire est aussi évoquée par les auteurs comme étant déterminante pour une conversion efficace.

Figure 22 : Résultats catalytiques de l'hydrolyse de la cellulose et de l'amidon en présence de  $\text{HNbMoO}_6$  et Amberlyst 15 (Takagaki *et al* <sup>[91]</sup>)



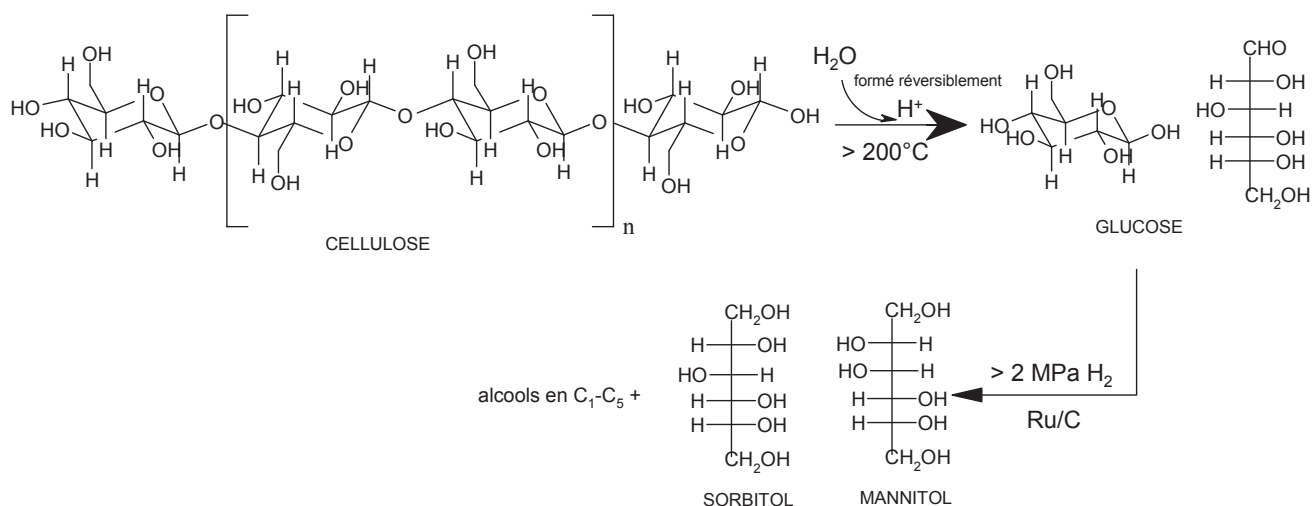
Les conditions opératoires utilisées dans les différentes études citées sont à prendre en compte pour la comparaison des résultats obtenus. En effet, l'utilisation de cellulose broyée (Shimizu <sup>[89]</sup>, Onda <sup>[34]</sup>, Van de Vyver <sup>[35]</sup>), ou encore de catalyseurs hétérogènes pouvant se

lixivier et donc entraîner un mécanisme de catalyse homogène sont des paramètres pouvant contribuer à la conversion efficace de la cellulose au cours de ces études.

### III.5.b. Hydrogénolyse de la cellulose par catalyse monofonctionnelle métallique

En 2007, une publication de Luo *et al* <sup>[92]</sup> a décrit l'hydrolyse de la cellulose en présence de clusters de ruthénium en milieu eau surchauffée. Selon les auteurs, la dépolymérisation de la cellulose en glucose serait réalisée à l'aide de protons générés in situ par l'eau à température élevée (245°C). Le glucose ainsi obtenu subirait ensuite une hydrogénation catalysée par Ru/C en présence d'hydrogène (voir schéma réactionnel sur la Figure 23)

Figure 23 : Conversion catalytique de la cellulose en polyols (Luo *et al* <sup>[92]</sup>)



Après 30 minutes de réaction (1 g cellulose Alfa Aesar, 0,04 mmol Ru/C, 50 ml d'H<sub>2</sub>O, 245°C, 24h, 6 MPa H<sub>2</sub>), 85,5% de la cellulose sont convertis et un rendement en hexitol de 39,3% est obtenu. Des produits de déshydratation comme le sorbitan et des produits issus de coupure C-C tels que le xylitol sont aussi observés en raison des conditions opératoires sévères.

En absence de catalyseur, le taux de conversion de la cellulose est similaire (87,5%). Néanmoins, les auteurs rapportent que le milieu réactionnel obtenu est brun avec la présence d'un précipité, contrairement au milieu réactionnel incolore obtenu avec Ru/C, ce qui pourrait être assimilé à « un effet cokant » du milieu réactionnel sans catalyseur d'après les auteurs.

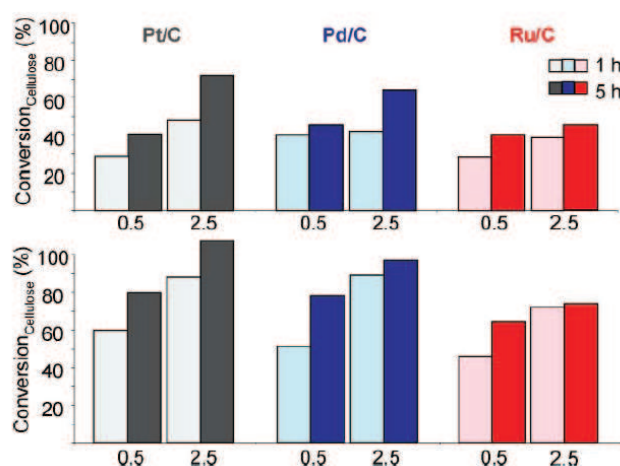
Il a de plus été montré que l'augmentation de température (de 200°C à 260°C) provoque une augmentation de la conversion de la cellulose, avec un optimum en hexitols à 240°C. La



température est donc un facteur opératoire clé pour une optimisation de la réaction (rendement et sélectivité).

En 2010, Palkovits *et al* <sup>[93]</sup> ont testé l'efficacité de catalyseurs métalliques supportés en milieu acide dilué. Les paramètres concernant la nature du métal (Pt, Pd, Ru), le type d'acide minéral ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) et la durée de réaction ont été étudiés. Si on regarde la Figure 24, on peut voir que le milieu  $H_2SO_4$  se révèle plus efficace que le milieu  $H_3PO_4$  en terme de conversion. Ceci est expliqué par une force acide plus forte de l'acide sulfurique (pKa -3.9) en comparaison avec l'acide phosphorique (pKa 2.16).

Figure 24 : Conversion de la cellulose en milieu acide homogène 0.5% pds ou 2.5% pds (haut :  $H_3PO_4$  ; bas :  $H_2SO_4$ ) et en présence d'un catalyseur métallique supporté (160°C, 5 MPa) (Palkovits *et al* <sup>[93]</sup>)



Concernant les catalyseurs métalliques supportés, le catalyseur Ru/C en présence de 2.5% pds d'acide sulfurique mène à une conversion de la cellulose de 74% (0.5 g  $\alpha$ -cellulose, 0.1 g catalyseur, 10 ml solution acide diluée à 2.5% pds, 160°C, 5 MPa  $H_2$ , 5h de réaction) avec un rendement en hexitols de 62.2%. Une expérience comparative a été menée dans les mêmes conditions de réaction (2.5% pds acide sulfurique) sans catalyseur métallique. Une conversion de la cellulose de 69% a été obtenue, ce qui montre que la présence d'un catalyseur métallique dans ces conditions de réaction a peu d'influence sur la dépolymérisation de la cellulose. De plus, la stabilité hydrothermale des catalyseurs métalliques en milieu acide liquide reste à démontrer dans le cadre de cette étude.

En 2011, Palkovits *et al* <sup>[94]</sup> réitèrent l'étude de l'impact d'un milieu acide homogène sur le catalyseur métallique supporté Ru/C. L'objectif de cette étude est d'optimiser la conversion de la cellulose en fonction du pKa du milieu réactionnel. Le Tableau 9 représente les résultats catalytiques obtenus avec 0.5 g de cellulose et 0.1 g de Ru/C dans 10 ml d'eau à 160°C pendant 7h sous 5 MPa d'hydrogène. Les hétéropolyacides en présence du Ru/C se révèlent être le système acide le plus efficace, puisqu'une conversion de 98.8% de la cellulose est atteinte avec 80.6% de rendement en polyols C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>.

*Tableau 9 : Résultats catalytiques obtenus lors de la conversion de la cellulose en présence de Ru/C en milieu acide homogène (Palkovits et al <sup>[94]</sup>). Conditions de réaction : 0.5 g cellulose, 0.1 g solide acide, 10 ml H<sub>2</sub>O, 160°C, 7h, 5 MPa H<sub>2</sub>*

Entrée	Catalyseur	Concentration acide (mmol/l)	Conversion (%)	Rendement C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> (%)
1 <sup>[a]</sup>	HCl	686	98	25.1
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	255	72	59.9
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	255	59	33.3
4	p-TSA	55.1	100	20.8
5	H <sub>4</sub> [Si(W <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> ]	55.1	98.8	80.6
6	H <sub>3</sub> [P(W <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> ]	55.1	93.8	66.4
7	Amberlyst 70	25.5	42.6	1.4
8	Dowex	48.0	61.0	8.4

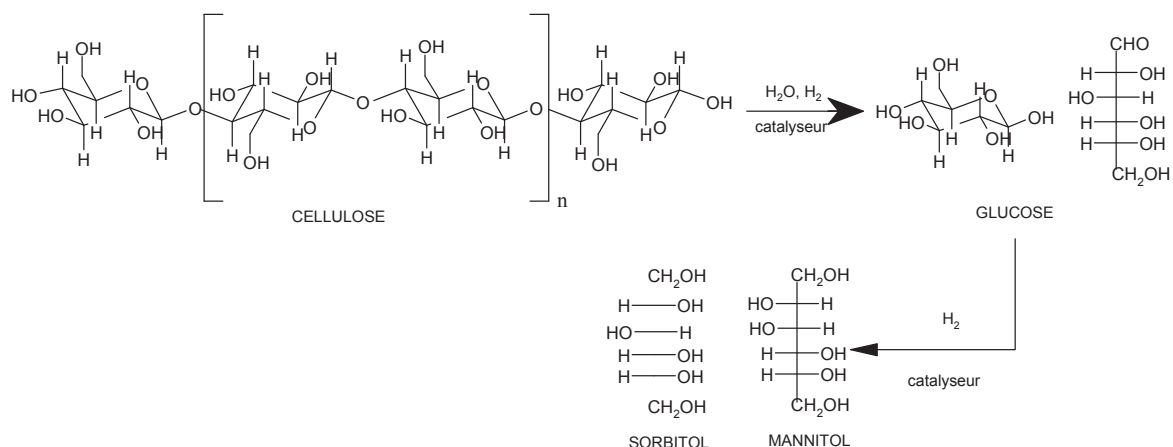
[a] : 3h

### III.5.c. Conversion de la cellulose par catalyse hétérogène bifonctionnelle

L'efficacité sur la conversion de la cellulose de l'ajout d'une phase métallique sur un support acide a été mise en évidence pour la première fois par l'équipe de Fukuoka en 2006 <sup>[87]</sup>.

Fukuoka *et al* <sup>[87]</sup> ont évalué l'activité catalytique d'un large panel de catalyseurs monofonctionnels acides ainsi que des catalyseurs métalliques supportés. La réaction test est la transformation en réacteur batch agité (autoclave 150 ml) de cellulose commerciale (Avicel<sup>®</sup>, 0,48 g) en milieu aqueux (m<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 60 ml) en présence d'un catalyseur acide (0,21 g), à 190°C, sous 5 MPa d'H<sub>2</sub> pendant 24h sous agitation. Le schéma réactionnel, présenté sur la Figure 25, inclut une première étape d'hydrolyse de la cellulose en glucose, suivi d'une étape de réduction du glucose en sorbitol et mannitol (épimère du sorbitol). Ce schéma laisse donc supposer un mécanisme constitué de deux réactions successives, une hydrolyse suivie d'une hydrogénation.

Figure 25 : Schéma réactionnel de la conversion par catalyse bifonctionnelle de la cellulose (Fukuoka et al [87])

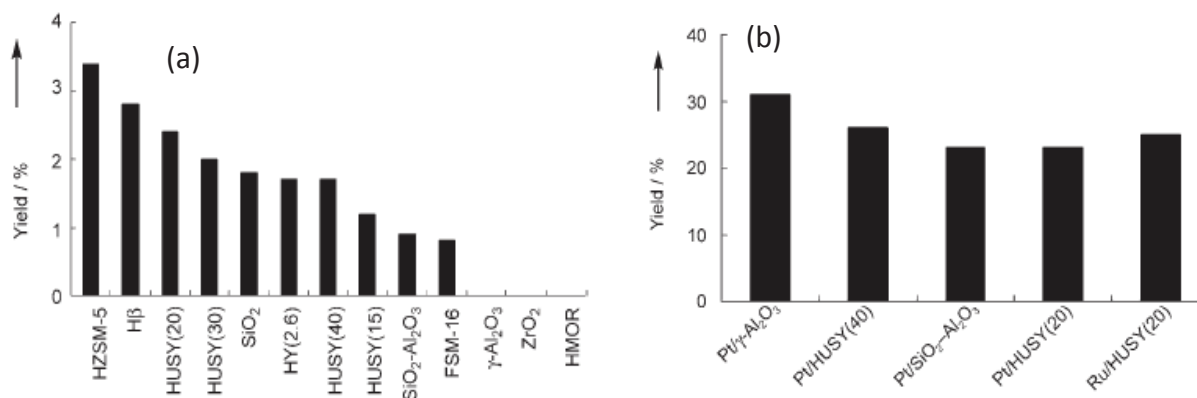


Différents types de catalyseurs ont été testés : des catalyseurs monofonctionnels acides cristallisés comme des zéolithes de type H-USY ou H-ZSM-5 avec différents ratios Si/Al, des catalyseurs monofonctionnels acides amorphes comme la silice alumine ( $SiO_2-Al_2O_3$ ). Des supports amphotères ou neutres comme l'alumine ( $\gamma-Al_2O_3$ ), l'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) ou encore la silice ( $SiO_2$ ) ont également été testés.

Les conversions en glucose obtenues en absence de fonction métallique, représentées sur la Figure 26.b, sont faibles (de 0 à 3,5%), avec un rendement maximal en glucose de 3,5% pour la zéolithe H-ZSM-5 (avec un ratio Si/Al de 5). Dans le cadre de cette étude, nous pouvons observer que la taille des pores ainsi que l'hydrophobicité et l'acidité des catalyseurs monofonctionnels sont les paramètres influents, comme dans les réactions conventionnelles faisant appel aux zéolithes. En effet, la zéolithe HZSM-5 possède des pores de diamètres moyens, et constitue la plus hydrophobe des zéolithes testées, donc la plus tolérante à l'eau. La zéolithe H-USY est une zéolithe à pores larges, caractérisée par des supers cages.

Nous pouvons de plus voir que le rapport Si/Al, définissant le nombre de sites protoniques et l'hydrophobicité de la zéolithe (plus le ratio Si/Al est grand, plus le caractère hydrophobe est marqué), influe sur l'efficacité de la conversion de la cellulose en sorbitol. L'ensemble des résultats obtenus suggère que l'acidité du solide semble avoir un impact direct sur la réaction d'hydrolyse, sans néanmoins être directement proportionnelle à l'activité.

Figure 26 : (a) : Conversion de la cellulose en glucose avec différents catalyseurs monofonctionnels ; (b) : conversion de la cellulose en sucres totaux avec des catalyseurs métalliques supportés (Pt, Ru 2,5% pds) (Fukuoka et al<sup>[87]</sup>). Conditions de réaction : 0.48 g de cellulose, 0.21 g de catalyseur Pt, 0.11 g de catalyseur Ru, 60 ml d'eau, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h.



Si on compare les résultats obtenus en catalyse monofonctionnelle, en terme de conversion, avec ceux obtenus en ajoutant un métal noble tel que Pt ou Ru (cf Figure 26.a), on observe une augmentation non négligeable des rendements en sucres et de l'activité des catalyseurs. Le meilleur résultat est obtenu avec le catalyseur 2,5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui mène à un rendement maximal en polyols de 31%, avec 25% de sorbitol et 6% de mannitol. L'insertion d'une phase métallique dans le catalyseur change donc la conversion et la distribution des produits obtenus. En effet, le sorbitol est obtenu comme produit majoritaire, avec des rendements supérieurs à ceux obtenus en glucose avec les catalyseurs monofonctionnels acides. Parmi les différents métaux testés dans cette étude, le Pt et le Ru donnent de bons rendements en polyols, alors que les métaux Pd, Ir et Ni montrent de faibles activités catalytiques. Le platine étant un métal fortement hydrogénant et le ruthénium fortement hydrogénéolysant, cela suggère que ces deux propriétés pourraient influencer sur la réaction de conversion de la cellulose (hydrogénation et hydrogénéolyse).

Ainsi, l'ajout d'une phase métallique permet une amélioration de l'activité catalytique. Le métal intervient donc dans la réaction de conversion de la cellulose. Les auteurs proposent un mécanisme où la phase métallique réaliserait l'adsorption dissociative de l'hydrogène dans le milieu réactionnel et par spill over d'hydrogène de nouveaux sites acides seraient générés et catalyseraient l'hydrolyse de la cellulose en glucose. Les groupements carbonyles du glucose sont ensuite réduits par le Pt ou le Ru avec H<sub>2</sub> pour former le sorbitol (formation du mannitol par épimérisation du sorbitol).

Van de Vyver *et al* <sup>[95]</sup> ont étudié l'activité catalytique de catalyseurs au nickel supportés sur des nanofibres de carbone (Ni/CNF) sur la conversion de la cellulose. Une conversion optimale a été atteinte avec le catalyseur 3% pds Ni/CNF (0.5 g), avec une conversion de 92% et un rendement en sorbitol de 50% à partir de cellulose broyée (1 g), à 190°C sous H<sub>2</sub> (6 MPa) pendant 24h (Tableau 10).

Des mécanismes d'hydrolyse de la cellulose par les protons générés lors de l'autoprotolyse de l'eau suivie d'une hydrogénation du glucose en sorbitol et mannitol par la fonction métallique sont proposés par les auteurs. Les auteurs suggèrent aussi qu'un contact solide-solide privilégié entre la cellulose et le catalyseur pourrait expliquer l'efficacité du catalyseur, ceci grâce à l'accessibilité accrue aux particules métalliques sur le support mésoporeux en nanofibres de carbone.

Tableau 10 : Conversion de la cellulose en présence de catalyseurs au nickel supporté (Van de Vyver *et al* <sup>[95]</sup>). Conditions de réaction : 1 g cellulose, 0.5 g catalyseur, 50 ml H<sub>2</sub>O, 230°C, 4h

Catalyseur	P H <sub>2</sub> (MPa)	Conv (%)	Rendement (%)				
			Sorbitol	Mannitol	Erythritol	1,2- propanediol	Ethylène glycol
Sans <sup>[a]</sup>	4	48	0	0	0	0	0
3% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	78	4.7	1.2	1.5	1.3	12.3
3% Ni/AC	4	81	9.5	2.6	4.6	6.9	8.7
3% Ni/CNF	2	89	12.3	3.4	4.2	8.0	7.7
3% Ni/CNF	4	79	18.3	4.1	5.8	8.0	6.8
3% Ni/CNF	6	94	22.7	4.9	7.8	7.1	6.5
3% Ni/CNF <sup>[b]</sup>	6	87	29.8	5.0	9.5	4.3	4.6
3.8% Ni/CNF	4	90	15.1	3.9	5.6	9.7	7.4
6.1% Ni/CNF	4	85	6.9	2.0	1.0	2.8	5.3
3% Ni/CNF <sup>[c]</sup>	6	92	50.3	6.2	12.8	1.2	2.5
3% Ni/CNF <sup>[d]</sup>	6	88	47.9	7.2	5.6	4.3	5.9
3% Ni/CNF <sup>[e]</sup>	4	80	8.5	2.0	3.6	1.2	1.5
3% Ni/CNF <sup>[f]</sup>	6	94	47	6.9	10.7	1.5	6.4

[a] : présence d'oligosaccharides ; [b] : 210°C, 24h ; [c] : cellulose broyée , 190°C, 24h ; [d] : 5 g cellulose broyée, 2.5 g catalyseur, 50 ml H<sub>2</sub>O, 190°C, 24h ; [e] : catalyseur 3% Ni/CNF à partir de Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; [f] : troisième recyclage

D'autres types de catalyseurs à base de carbure de tungstène ont été employés, tels que dans l'étude de Ji *et al* en 2008 <sup>[96]</sup> et 2009 <sup>[97]</sup>. L'emploi d'un carbure de tungstène supporté sur charbon actif promu par du nickel dans le cadre de l'hydrolyse de la cellulose conduit majoritairement à de l'éthylène glycol.

Après 30 minutes à 245°C sous 6 MPa H<sub>2</sub>, la cellulose (0,5 g) est complètement convertie en polyols avec un rendement en éthylène glycol de 61% avec le catalyseur 2%Ni-30%W<sub>2</sub>C/AC-973 (0,15 g) dans 50 ml. La présence d'éthylène glycol laisse supposer une réaction d'hydrogénolyse d'un polyol intermédiaire. En effet, il est décrit dans la littérature que le nickel favoriserait l'hydrogénolyse du sorbitol en glycérol et du glycérol en éthylène glycol. Les auteurs ont de plus montré que l'ajout d'une faible teneur en nickel (0,5%) permet d'augmenter substantiellement le rendement en éthylène glycol de 27,4 à 39,4%.

### III.5.d. Conclusion sur la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène

L'étude des travaux cités dans la littérature sur la conversion par catalyse hétérogène de la cellulose a permis de mettre en exergue plusieurs paramètres clés pouvant influencer la conversion de la cellulose en milieu hydrothermal.

Les études réalisées par Onda <sup>[34]</sup>, Suganuma <sup>[85]</sup> et Van de Vyver <sup>[35]</sup> font état d'une conversion efficace de la cellulose en présence d'un catalyseur monofonctionnel acide ayant une forte acidité de Brønsted. En effet, des matériaux hybrides de type carbone amorphe sulfoné ou nanocomposites silicées sulfonés ont mené à des rendements élevés en glucose en milieu hydrothermal à basse température (150°C). Les conditions utilisées dans ces travaux correspondent un mécanisme d'hydrolyse purement acide. La stabilité hydrothermale de ces catalyseurs reste néanmoins à prouver.

Shimizu <sup>[89]</sup>, Tian <sup>[90]</sup> et Palkovits <sup>[94]</sup> ont aussi mis en exergue l'efficacité d'une forte acidité de Brønsted sur la conversion hydrothermale de la cellulose en présence d'hétéropolyacides tels que H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ou encore Sn<sub>0.75</sub>H<sub>0.25</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Néanmoins, Shimizu <sup>[89]</sup> dénote un apport positif sur la conversion de la cellulose en présence du sel d'étain Sn<sub>0.75</sub>H<sub>0.25</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> qui possède aussi une forte acidité de Lewis. Là encore, étant donné le type de catalyseur soluble utilisé, il s'agit plutôt d'une catalyse homogène qu'hétérogène.

La structure poreuse des catalyseurs est aussi évoquée comme un paramètre prépondérant sur la conversion de la cellulose. En effet, les études de Takagaki <sup>[91]</sup> et Van de Vyver <sup>[95]</sup> montrent qu'un support de type mésoporeux (nanofibres de carbone <sup>[95]</sup>) ou encore lamellaire (HNbMoO<sub>6</sub> <sup>[91]</sup>) facilitait l'accessibilité des polysaccharides au sein des catalyseurs, augmentant ainsi leur conversion.

Néanmoins, les études de Ji <sup>[96, 97]</sup>, Luo <sup>[92]</sup> et Palkovits <sup>[93]</sup> qui mettent en œuvre une conversion de la cellulose, dans l'eau, au moyen d'une catalyse monofonctionnelle métallique, témoignent que la conversion de la cellulose n'est pas seulement fonction d'une catalyse acide. En effet, en travaillant avec un catalyseur à base de Ni et de W tel que Ni-W<sub>2</sub>C/CA (Ji *et al* <sup>[97]</sup>) sous hydrogène et haute température (245°C), les produits obtenus sont des produits d'hydrogénation et d'hydrogénéolyse du glucose, selon la composition du solide. L'emploi du métal hydrogénéolysant Ru dans les études de Luo et Palkovits <sup>[92][93]</sup> sous forme de Ru/C mène à la formation d'hexitols, tandis que l'emploi du Ni (en combinaison avec du W), dans l'étude de Ji *et al* <sup>[96, 97]</sup> mène à la formation d'éthylène glycol. Il est de plus à noter que la génération d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> en milieu aqueux par autoprotolyse de l'eau à haute température est un des paramètres à prendre en compte. Ainsi, une action combinée d'hydrolyse acide et d'hydrogénéolyse est à envisager dans ces deux études.

Enfin, les études de Fukuoka *et al* <sup>[87]</sup> combinent quant à elles l'emploi d'une phase métallique et d'une phase acide ou amphotère hétérogènes. En effet, une conversion de la cellulose en présence de 2,5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à 190°C sous hydrogène mène à un produit d'hydrogénation du glucose, le sorbitol. Ainsi, il est démontré que l'ajout d'une phase métallique à un solide acide voire amphotère permet une augmentation nette du rendement et de la sélectivité en sorbitol, indiquant ainsi une action combinée du support et de la phase métallique par un mécanisme bifonctionnel qui reste à définir.

Le Tableau 11 référence les résultats les plus marquants observés dans la littérature pour la conversion hydrothermale de la cellulose par catalyse hétérogène.

En travaillant à basse température (150°C), dans l'eau, en présence d'un catalyseur monofonctionnel acide, le produit majoritaire de conversion de la cellulose est le glucose. L'insertion d'une phase métallique hydrogénante, sous haute température (190-245°C) et haute pression d'hydrogène (5 MPa) conduit majoritairement au produit d'hydrogénation du glucose, le sorbitol.

On observe que de nombreuses études ont été réalisées à partir de cellulose broyée. Le broyage mécanique permet en effet de réduire considérablement le taux de cristallinité, ce qui faciliterait l'accessibilité des ponts glycosidiques de la cellulose à leur hydrolyse.

On peut aussi remarquer la teneur importante de catalyseur par rapport à la cellulose dans la plupart des études, avec même dans certains cas un rapport massique 1/1, comme dans le cas des études de Onda <sup>[34]</sup>, Van de Vyver <sup>[35]</sup> et Suganuma <sup>[85]</sup>.



Tableau 11 : Synthèse des études réalisées sur la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène

Auteurs	Catalyseur		Conditions opératoires	Milieu réactionnel	Rdts des produits obtenus (% mol)	Facteurs influents
	Phase acide	Phase métallique				
Onda	Charbon actif sulfoné AC-SO <sub>3</sub> H	-	0.045 g cellulose Avicel broyée 0.05 g catalyseur 150°C, 24h	H <sub>2</sub> O (5 ml)	Glucose (40.5 %)	-Acidité de Brønsted apportée groupes SO <sub>3</sub> H de surface -Broyage mécanique de la cellulose
Suganuma	Carbone amorphe sulfoné C-SO <sub>3</sub> H	-	0.025 g cellulose Avicel 0.3 g catalyseur 100°C, 3h	H <sub>2</sub> O (0.7 ml)	Glucose (4%) β-1,4-glucans	-Acidité de Brønsted apportée groupes SO <sub>3</sub> H de surface -Adsorption sélective des β-1,4-glucans à la surface du catalyseur
Van de Vyver	Nanocomposites silicées sulfonées Si <sub>33</sub> -C <sub>66</sub> -823-SO <sub>3</sub> H	-	0.05 g de cellulose Avicel broyée 0.05 g catalyseur 150°C, 24h	H <sub>2</sub> O (5 ml)	Glucose (50%)	-Acidité de Brønsted apportée groupes SO <sub>3</sub> H de surface -Adsorption sélective des β-1,4-glucans à la surface du catalyseur -Broyage mécanique de la cellulose
Shimizu (Tian)	Hétéropolyacides H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> Sn <sub>0.75</sub> H <sub>0.25</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	-	0.185 g cellulose broyée 0.1 g catalyseur 150°C, 2h	H <sub>2</sub> O (6 ml)	Glucose (50.5%)	-Forte acidité de Brønsted du catalyseur -Broyage mécanique de la cellulose
Takagaki	Oxydes métalliques HNbMoO <sub>6</sub>	-	0.1 g cellulose 0.2 g catalyseur 130°C, 12h	H <sub>2</sub> O (5 ml)	Glucose + Cellobiose (8.5%)	Structure lamellaire du catalyseur : ↑ accessibilité de la cellulose
Luo	-	Ru (Support C)	1 g cellulose Alfa Aesar 0.04 mmol catalyseur 245°C, 24h, 5 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (50 ml)	Hexitols (39.3%)	-H <sup>+</sup> in situ par autoprotolyse de l'eau -Fonction hydrogénante du Ru
Palkovits	-	Ru (Support C)	0.5 g α-cellulose 0.1 g catalyseur 160°C, 5h, 5 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%pds (10 ml)	Hexitols (63.8%)	-Hydrolyse de la cellulose par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Fonction hydrogénante du Ru
Palkovits	H <sub>4</sub> [Si(W <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) <sub>4</sub> ]	Ru (Support C)	0.5 g α-cellulose 0.1 g catalyseur 160°C, 5h, 5 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (10 ml)	Polyols C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> (80.6%)	-Forte acidité de Brønsted des hétéropolyacides -Fonction hydrogénolysante du Ru
Fukuoka	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt	0.48 g cellulose Avicel 0.21 g catalyseur 190°C, 24h, 5 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (60 ml)	Hexitols (31% dont 25% de sorbitol)	-Sites acides du support : ↑ hydrolyse de la cellulose -Dissociation H <sub>2</sub> sur phase métallique : hydrogénation du glucose
Ji	Carbure de tungstène sur charbon actif W <sub>2</sub> C/AC	Ni	0.5 g cellulose Avicel 0.5 g catalyseur 245°C, 30 minutes, 6 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (50 ml)	Ethylène Glycol (61%)	-Phase métallique Ni : hydrogénolyse des polyols intermédiaires
Van de Vyver	Nanocomposites de carbone CNF	Ni	1 g cellulose Avicel broyée 0.5 g catalyseur 190°C, 24h, 6 MPa H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (50 ml)	Sorbitol (50%)	-Structure mésoporeuse du support -Phase métallique Ni : hydrogénation du glucose

#### IV. CONCLUSION DE L'ETAT DE L'ART : POSITIONNEMENT DE LA THESE

L'utilisation de la biomasse lignocellulosique comme source de molécules plateformes et de biocarburant est un sujet d'actualité particulièrement attractif, faisant l'objet de nombreuses études. Néanmoins, cette ressource se révèle particulièrement complexe à convertir, étant donné sa grande variabilité de composition d'une espèce végétale à une autre. La biomasse lignocellulosique étant composée de 38 à 50% de cellulose, cette dernière représente donc une ressource non vivrière potentiellement valorisable par l'industrie chimique. De nombreux procédés de prétraitement de la biomasse lignocellulosique existent pour isoler la cellulose des autres constituants de la matière végétale, et aussi pour accroître sa réactivité par abaissement de son taux de cristallinité ou de son DP. En effet la cellulose est composée d'unités glucose reliées par des ponts glycosidiques particulièrement solides, lui conférant une structure partiellement cristalline par un réseau dense de liaisons hydrogène. Elle est donc très résistante à toute réaction chimique et est insoluble dans de nombreux solvants conventionnels.

L'hydrolyse de la cellulose est une voie d'obtention de glucose par dépolymérisation de ses unités constitutives. Le glucose est considéré comme une molécule de premier plan permettant d'accéder à d'autres molécules plateformes comme le 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF), le sorbitol, et divers acides organiques par transformations chimiques ou biologiques. Les procédés classiques existants de conversion de la cellulose par catalyse homogène acide présentent certaines limites : tout d'abord la conversion en milieu acide liquide entraîne l'emploi d'un procédé corrosif, nocif pour l'environnement et peu sélectif. Par ailleurs, l'application de la catalyse enzymatique pour la transformation, qui malgré un fort potentiel en terme de sélectivité en glucose, est sujet à un coût important en terme d'étapes de recyclage/séparation et de stabilité des enzymes. Il est cependant à noter que la voie enzymatique a déjà fait l'objet de recherches soutenues et de développements pilotes pré-industriels. Depuis les dernières années, les travaux sur la transformation de la cellulose en molécules plateformes par des procédés dits « verts » se sont intensifiés. Le développement de méthodes de valorisation de la cellulose par catalyse hétérogène acide et/ou métallique en milieu aqueux est ainsi en plein essor.

L'emploi d'un milieu hydrothermal présente l'avantage de réaliser la conversion de la cellulose dans un milieu non nocif. De plus, l'utilisation de l'eau en condition

subcritique/supercritique présente l'avantage de jouer à la fois le rôle de solvant et de réactif.

Dans l'hypothèse d'une conversion de la cellulose par catalyse hétérogène acide/métallique, l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel requiert l'utilisation de catalyseurs hétérogènes résistants à l'eau à relativement hautes températures, c'est-à-dire possédant une bonne stabilité hydrothermale avec des propriétés catalytiques maintenues.

De plus, la difficulté principale dans l'hydrolyse de la cellulose par catalyse hétérogène repose de prime abord sur la mise en contact de deux solides, d'une part la cellulose insoluble dans l'eau à température ambiante et d'autre part le catalyseur hétérogène solide. Il est clair que la nature du catalyseur hétérogène utilisé ainsi que les conditions de réaction sont des paramètres influents sur la dépolymérisation de la cellulose et sur la nature des produits formés.

**L'objectif de la thèse est d'étudier les mécanismes de transformation hydrothermale de la cellulose par catalyse hétérogène acide et métal-acide. Il conviendra de démontrer, s'il y a lieu, les avantages d'une catalyse hétérogène bifonctionnelle métal-acide par rapport à une catalyse hétérogène monofonctionnelle acide voire monofonctionnelle métallique.**

Pour cela, l'approche méthodologique suivante a été retenue :

- 1) À partir des données observées dans la littérature, peu nombreuses au démarrage de cette étude (< 5), une sélection de la phase acide et de la phase métallique des catalyseurs a été réalisée. Un panel de catalyseurs avec différentes propriétés acides et métalliques a ainsi été étudié, avec une étude poussée des caractéristiques acides et physico-chimiques des catalyseurs.
- 2) Une étude de la résistance de la cellulose selon sa nature à l'hydrolyse en conditions non catalytique a été menée, en regardant l'impact de l'origine de la cellulose et de divers prétraitements (par exemple, abaissement du taux de cristallinité de la cellulose).
- 3) Une évaluation de l'impact des catalyseurs acides et/ou métalliques sur la conversion de la cellulose a aussi été réalisée. L'influence de la force et de la nature des sites acides des supports acides a été observée, ainsi que l'influence du métal choisi et de la balance sites acides/sites métalliques.
- 4) Une identification des mécanismes réactionnels menant aux différents produits de conversion en fonction des catalyseurs étudiés a aussi été menée.

## V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Sun, J. Cheng, *Bioresour. Technol.* 83 (2002) 1-11.
- [2] M.E. Himmel, *Biomass recalcitrance. Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy*, Blackwell Publishing Ltd, 2009.
- [3] H. Zoebelin, *Dictionnaire of Renewable Resources*, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [4] M. Stöcker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 9200-9211.
- [5] J.O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 696-698.
- [6] B.K. Kamm, M.; Gruber, P.R.; Kromus, S, *Biorefinery systems-an overview*, Wiley-VCH, 2006.
- [7] K. Jenlev, PhD thesis, Copenhagen university, 2010.
- [8] E.A. Capanema, M.Y. Balakshin, J.F. Kadla, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9639-9649.
- [9] S. Jia, B.J. Cox, X. Guo, Z.C. Zhang, J.G. Ekerdt, *ChemSusChem* 3 (2010) 1078-1084.
- [10] P.L. Dhepe, R. Sahu, *Green Chem.* 12 (2010) 2153-2156.
- [11] M. Pronovost, *Organisation moléculaire des structures du vivant*, Brébeuf, 2010.
- [12] J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7164-7183.
- [13] O. Bobleter, *Polysaccharides*, S. Dumitriu, Marcel Dekker, eds., New York, 2005.
- [14] D. Mercadier, L. Rigal, A. Gaset, J.-P. Gorrichon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 31 (1981) 489-496.
- [15] C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A: General* 145 (1996) 211-224.
- [16] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, C.R. Apesteguía, *Appl. Catal. A: General* 137 (1996) 149-166.
- [17] Z. Zhang, Y.-W. Dong, G.-W. Wang, *Chem. Lett.* 32 (2003) 966-967.
- [18] Y. Shigemasa, K. Yokoyama, H. Sashiwa, H. Saimoto, *Tetrahedron Lett.* 35 (1994) 1263-1266.
- [19] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* 203 (2001) 184-191.
- [20] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* 221 (2004) 474-482.
- [21] R. Zeng, X. Fu, C. Gong, Y. Sui, X. Ma, X. Yang, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 229 (2005) 1-5.
- [22] J.N. Chheda, J.A. Dumesic, *Catal. Today* 123 (2007) 59-70.
- [23] J. Chaminand, L.a. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chem.* 6 (2004) 359-361.
- [24] G.A. Halliday, R.J. Young, V.V. Grushin, *Org. Lett.* 5 (2003) 2003-2005.
- [25] Grammont, *Les biocarburants à partir de ressources lignocellulosiques: présentation des filières et identification des risques*, in: D.d.l.c. INERIS (Ed.), INERIS, Direction de la certification, INERIS, Direction de la certification, 27/07/2006.
- [26] T. Furusawa, T. Sato, M. Saito, Y. Ishiyama, M. Sato, N. Itoh, N. Suzuki, *Appl. Catal., A: General* 327 (2007) 300-310.
- [27] P.T. Williams, J. Onwudili, *Energy Fuels* 20 (2006) 1259-1265.
- [28] E. Kamio, H. Sato, S. Takahashi, H. Noda, C. Fukuhara, T. Okamura, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 2179-2188.
- [29] Ballerini, *Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, Edition Technip ed., IFP Publication, 2006.
- [30] H. Staudinger, E. Dreher, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* 69B (1936) 1091-1098.
- [31] T. Tassinari, C. Macy, *Biotechnol. Bioeng.* 19 (1977) 1321-1330.
- [32] E. Yosef, D. Ben-Ghedalia, *Anim. Feed Sci. Technol.* 50 (1994) 27-35.

- [33] M. Schwanninger, J.C. Rodrigues, H. Pereira, B. Hinterstoisser, *Vib. Spectrosc.* 36 (2004) 23-40.
- [34] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* 10 (2008) 1033-1037.
- [35] S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. de Clippel, C.J. Gommès, B. Goderis, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Green Chem.* (2010) 1560-1563.
- [36] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, K. de Blochouse, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3577-3579.
- [37] H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem* 3 (2010) 440-443.
- [38] T. Jeoh, F.A. Agblevor, *Biomass Bioenergy* 21 (2001) 109-120.
- [39] R. Eklund, M. Galbe, G. Zacchi, *Bioresour. Technol.* 52 (1995) 225-229.
- [40] M.T. Holtzapple, J.H. Jun, G. Ashok, S.L. Patibandla, B.E. Dale, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 28-29 (1991) 59-74.
- [41] R.A. Silverstein, Y. Chen, R.R. Sharma-Shivappa, M.D. Boyette, J. Osborne, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3000-3011.
- [42] R. Arthe, R. Rajesh, E.M. Rajesh, R. Rajendran, S. Jeyachandran, *J. Environ., Agric. Food Chem.* 7 (2008) 2984-2992.
- [43] S.B. Kim, B.H. Um, S.C. Park, *Appl Biochem Biotechnol* 91-93 (2001) 81-94.
- [44] A.J. Stipanovic, A. Sarko, *Macromolecules* 9 (1976) 851-857.
- [45] S. Saka, T. Ueno, *Cellulose (Dordrecht, Netherlands)* 6 (1999) 177-191.
- [46] H. Zhao, J.H. Kwak, Z. Conrad Zhang, H.M. Brown, B.W. Arey, J.E. Holladay, *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 235-241.
- [47] V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green Chem.* (2009) 2052-2060.
- [48] N. Shimada, H. Kawamoto, S. Saka, *Carbohydr. Res.* 342 (2007) 1373-1377.
- [49] A. Isogai, M. Usuda, *Mokuzai Gakkaishi* 37 (1991) 339-344.
- [50] O. Bobleter, *Prog. Polym. Sci.* 19 (1994) 797-841.
- [51] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, *Energy Fuels* 22 (2007) 46-60.
- [52] Y. Yu, H. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10682-10690.
- [53] Y. Yu, H. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3902-3909.
- [54] H.S. Krässig, J.; Steadman, R.G.; Schliefer, K.; Albrecht, W.; Mohring, M.; Schlosser, H. , *Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH*, Weinheim, 2004.
- [55] R. Rinaldi, F. Schüth, *ChemSusChem* 2 (2009) 1057-1057.
- [56] PNNL, US department of energy *Volume I: results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas* (August 2004).
- [57] T. Werpy, Petersen, G., *Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume I: Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, 2004.
- [58] W.S. Mok, M.J. Antal, Jr., G. Varhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 94-100.
- [59] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon* 47 (2009) 2281-2289.
- [60] L.T. Fan, Gharpuray M.M, Lee Y.H, *Cellulose hydrolysis*, Springer-Verlag Berlin, 1987.
- [61] E.C. Sherrard, F.W. Kressman, *J. Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 5-8.
- [62] J.C. Ogier, D. Ballerini, J.P. Leygue, L. Rigal, J. Pourquie, *Oil Gas Sci. Technol.* 54 (1999) 67-94.
- [63] W.L. Faith, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1945) 9-11.
- [64] J.L. Jones, K.T. Semrau, *Biomass* 5 (1984) 109-135.
- [65] E.E.B. Harris, E., *The Madison wood-sugar process*, US Department of Agriculture, Forest service, Forest products laboratory, Madison, Wisconsin, 1946.

- [66] D.R. Thompson, H.E. Grethlein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 18 (1979) 166-169.
- [67] F. Camacho, P. Gonzalez-Tello, E. Jurado, A. Robles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 350-356.
- [68] F. Bergius, *Ind. Eng. Chem.* 29 (1937) 247-253.
- [69] R.A. Antonoplis, H.W. Blanch, R.P. Freitas, A.F. Sciamanna, C.R. Wilke, *Biotechnol. Bioeng.* 25 (1983) 2757-2773.
- [70] Q. Gan, S.J. Allen, G. Taylor, *Process Biochem.* (Oxford, U. K.) 38 (2003) 1003-1018.
- [71] C.Y. Park, Y.W. Ryu, C. Kim, *Korean J. Chem. Eng.* 18 (2001) 475-478.
- [72] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974-4975.
- [73] C. Li, Z.K. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1847-1850.
- [74] F. Tao, H. Song, L. Chou, *ChemSusChem* 3 (2010) 1298-1303.
- [75] R. Rinaldi, R. Palkovits, F. Schuth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8047-8050.
- [76] R. Rinaldi, N. Meine, J. vom Stein, R. Palkovits, F. Schüth, *ChemSusChem* 3 (2010) 266-276.
- [77] T. Adschiri, S. Hirose, R. Malaluan, K. Arai, *J. Chem. Eng. Jpn.* 26 (1993) 676-680.
- [78] Y. Ishikawa, S. Saka, *Cellulose* 8 (2001) 189-195.
- [79] F. Rataboul, N. Essayem, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 799-805.
- [80] Y. Wu, Z. Fu, D. Yin, Q. Xu, F. Liu, C. Lu, L. Mao, *Green Chem.* 12 (2010) 696-700.
- [81] D. Dallinger, C.O. Kappe, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2563-2591.
- [82] H.-M. Yu, S.-T. Chen, P. Suree, R. Nuansri, K.-T. Wang, *J. Org. Chem.* 61 (1996) 9608-9609.
- [83] Z. Zhang, Z.K. Zhao, *Carbohydr. Res.* 344 (2009) 2069-2072.
- [84] S. Zhu, Y. Wu, Z. Yu, X. Zhang, C. Wang, F. Yu, S. Jin, *Process Biochem.* 41 (2006) 869-873.
- [85] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787-12793.
- [86] S.M. Hick, C. Griebel, D.T. Restrepo, J.H. Truitt, E.J. Buker, C. Bylda, R.G. Blair, *Green Chem.* 12 (2010) 468-474.
- [87] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 5161-5163.
- [88] P.L. Dhepe, M. Ohashi, S. Inagaki, M. Ichikawa, A. Fukuoka, *Catal. Lett.* 102 (2005) 163-169.
- [89] K.-i. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya, A. Satsuma, *Green Chem.* 11 (2009) 1627-1632.
- [90] J. Tian, J. Wang, S. Zhao, C. Jiang, X. Zhang, X. Wang, *Cellulose* 17 (2010) 587-594.
- [91] A. Takagaki, C. Tagusagawa, K. Domen, *Chem. Commun.* (2008) 5363-5365.
- [92] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7636-7639.
- [93] R. Palkovits, K. Tajvidi, J. Procelewska, R. Rinaldi, A. Ruppert, *Green Chem.* 12 (2010) 972-978.
- [94] R. Palkovits, K. Tajvidi, A.M. Ruppert, J. Procelewska, *Chem. Commun.* 47 (2011) 576-578.
- [95] S. Van de Vyver, J. Geboers, M. Dusselier, H. Schepers, T. Vosch, L. Zhang, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemSusChem* 3 (2010) 698-701.
- [96] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, G. Chen Jingguang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8510-8513.
- [97] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, Y. Shu, A.L. Stottlemeyer, J.G. Chen, *Catal. Today* 147 (2009) 77-85.

## B. PARTIE EXPERIMENTALE

<b>I. MATIERES PREMIERES UTILISEES .....</b>	<b>63</b>
I.1. CELLULOSE .....	63
I.1. GLUCOSE .....	63
<b>II. PROTOCOLE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....</b>	<b>64</b>
II.1. APPAREILLAGE .....	64
II.2. DEROULEMENT DES TESTS DE CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	65
II.2.a. <i>Test classique : mode batch</i> .....	65
II.2.b. <i>Tests cinétiques : mode semi-batch (ampoule de coulée sous pression)</i> .....	65
<b>III. TECHNIQUES ANALYTIQUES ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE REACTION.....</b>	<b>65</b>
III.1. FAMILLES DE PRODUITS DE REACTION.....	65
III.2. CARACTERISATION DE LA PHASE LIQUIDE ET DE LA PHASE GAZEUSE .....	66
III.2.a. <i>Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide : taux de conversion de la cellulose</i>	66
III.2.b. <i>Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) : Quantification des monomères et dérivés en phase liquide.....</i>	67
III.2.c. <i>Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) : Identification des produits formés. ....</i>	68
III.2.d. <i>Analyse des oligosaccharides par chromatographie ionique à ampérométrie pulsée .....</i>	69
III.2.e. <i>Analyse des oligosaccharides et polymères par spectrométrie de masse Electrospray/ToF .....</i>	70
III.2.f. <i>Nomenclature des produits de conversion .....</i>	71
III.3. CARACTERISATION DE LA PHASE SOLIDE : CELLULOSE RESIDUELLE .....	71
III.3.a. <i>Diffraction des rayons X (DRX).....</i>	72
III.3.b. <i>Microscopie à balayage (MEB).....</i>	72
<b>IV. CATALYSEURS HETEROGENES : CHOIX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES .....</b>	<b>73</b>
IV.1. JUSTIFICATION DU CHOIX DES CATALYSEURS .....	73
IV.2. PREPARATION DES CATALYSEURS ACIDES .....	73
IV.3. PREPARATION DES CATALYSEURS METALLIQUES .....	74
IV.4. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS.....	77
IV.4.a. <i>Analyse élémentaire.....</i>	77
IV.4.b. <i>Diffraction des rayons X .....</i>	77
IV.4.c. <i>Microscopie électronique à transmission (MET).....</i>	78
IV.4.d. <i>Isothermes d'adsorption/désorption d'azote : surface spécifique BET .....</i>	78
IV.5. CARACTERISATION DES PROPRIETES ACIDES DES CATALYSEURS .....	78
IV.5.a. <i>Nombre total de sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par analyse thermogravimétrique ..</i>	78
IV.5.b. <i>Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge .....</i>	79
<b>V. CONCLUSION.....</b>	<b>80</b>
<b>VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>81</b>

## I. MATIERES PREMIERES UTILISEES

### I.1.Cellulose

L'importance de la cristallinité et du DP (degré de polymérisation) de la cellulose sur sa réactivité en conditions hydrothermales a été décrite dans la littérature <sup>[1]</sup>. C'est pourquoi deux celluloses commerciales ont été utilisées, avec des caractéristiques de cristallinité bien spécifiques (Tableau 12).

La première cellulose est la cellulose microcristalline Sigmacell commercialisée par Sigma Aldrich. Selon les données fournisseurs, elle présente un DP moyen de 250 avec un taux de cristallinité compris entre 60 et 80% (expérimentalement 70%). Elle présente l'avantage d'être homogène avec des tailles moyennes de particules de 20 µm. La stabilité de ces caractéristiques est essentielle pour garantir des tests catalytiques répétables. La cellulose Sigmacell est de plus employée dans beaucoup d'études publiées. Pour cette raison on peut la considérer comme une cellulose de référence.

La deuxième cellulose commerciale étudiée est la cellulose PASC (phosphoric acid swollen cellulose) Sigmacell qui se présente sous forme de fibres. Son taux de cristallinité est d'environ 30%, avec un diamètre moyen de particules de 50 µm (données expérimentales).

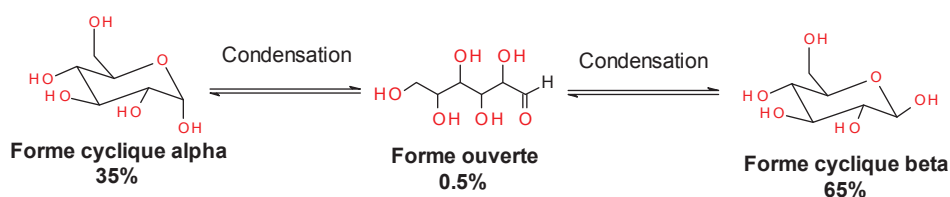
Tableau 12 : Caractéristiques physico-chimiques des celluloses commerciales

Cellulose commerciale	DP	Cristallinité (%)	Taille moyenne des particules (µm)
Sigmacell	250	70	20
PASC Sigmacell	-	30	50

### I.1.Glucose

Des études cinétiques ont été réalisées à partir du glucose, qui constitue l'unité monomérique de la cellulose. Le glucose utilisé est le α-D-glucose commercialisé par Sigma Aldrich. Il est à noter que la forme linéaire du glucose existe en équilibre avec sa forme cyclique (Figure 27), cette dernière étant sa conformation la plus stable.

Figure 27 : Structure chimique du glucose



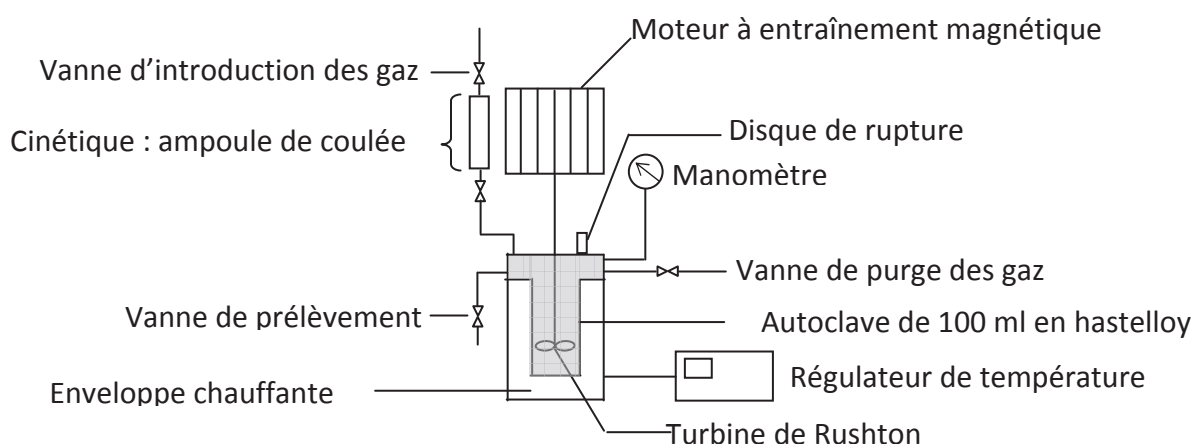


## II. PROTOCOLE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

### II.1.Appareillage

Les tests catalytiques effectués en conditions hydrothermales se déroulent dans un autoclave de 100 ml en Hastelloy, permettant ainsi de travailler en milieu acide sans détériorer les parois du réacteur. Comme le montre la Figure 28, le système de chauffage est assuré par une enveloppe chauffante gérée par un régulateur de température (vitesse de chauffe de 5°C/min). Le thermocouple de mesure de la température est situé au fond du réacteur. L'agitation est réalisée au moyen d'une turbine de Rushton ( $V_{\max}$  : 2000 tr/min) couplée à un moteur à entraînement magnétique, assurant ainsi une agitation et une diffusion maximales entre les phases solide, liquide et gazeuse.

Figure 28 : Schéma du test catalytique de conversion de la cellulose



L'unité de test permet aussi un fonctionnement en mode semi-batch utilisé lors des études cinétiques. L'ampoule de coulée, sous pression, permet l'injection d'une solution ou d'une suspension de réactif dans l'autoclave à la pression de réaction. La pression maximale d'utilisation est de 12 MPa. Des prélèvements d'échantillons d'environ 1 ml sont possibles et ont été effectués dans le cadre des tests cinétiques.

## **II.2.Déroulement des tests de conversion de la cellulose**

### **II.2.a.Test classique : mode batch**

En mode batch, l'autoclave est chargé à température ambiante. Une suspension de 1.6 g de cellulose dans 65 ml d'eau distillée est introduite à laquelle est ajouté 0.68 g de catalyseur en poudre. L'autoclave est ensuite purgé trois fois avec le gaz réactionnel ( $H_2$  ou He) à température ambiante, puis chauffé à la température de réaction en suivant une rampe de température de  $5^\circ C/min$ . Lorsque la température de réaction est atteinte, la pression est ensuite ajustée à 5 MPa. A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi à l'aide d'un bain de glace, puis le ciel de l'autoclave est évacué.

Le milieu réactionnel est ensuite centrifugé pour séparer la phase liquide et la phase solide. Le solide récupéré est composé de la cellulose résiduelle et du catalyseur usagé.

### **II.2.b.Tests cinétiques : mode semi-batch (ampoule de coulée sous pression)**

En mode semi-batch, l'autoclave est chargé à température ambiante avec 47 ml d'eau distillée et 0.68 g de catalyseur. Une suspension de 0.8 g de cellulose dans 18 ml d'eau distillée est introduite dans l'ampoule qui est mise sous pression. L'autoclave est ensuite purgé trois fois avec le gaz réactionnel ( $H_2$  ou He) à température ambiante, puis il est chauffé à la température de réaction avec une rampe de température de  $5^\circ C/min$ . Lorsque la température désirée est atteinte (30 minutes), la suspension de cellulose dans l'ampoule est introduite dans l'autoclave sous 5 MPa de pression. Ce mode d'introduction permet de s'affranchir de l'influence de la montée en température de l'autoclave sur la conversion de la cellulose ou tout autre réactif tel que le glucose.

Dans les deux cas, si un catalyseur métallique est utilisé, celui-ci est pré-réduit ex situ sous hydrogène à  $300^\circ C$  pendant 2h (rampe  $2.5^\circ C/min$ ).

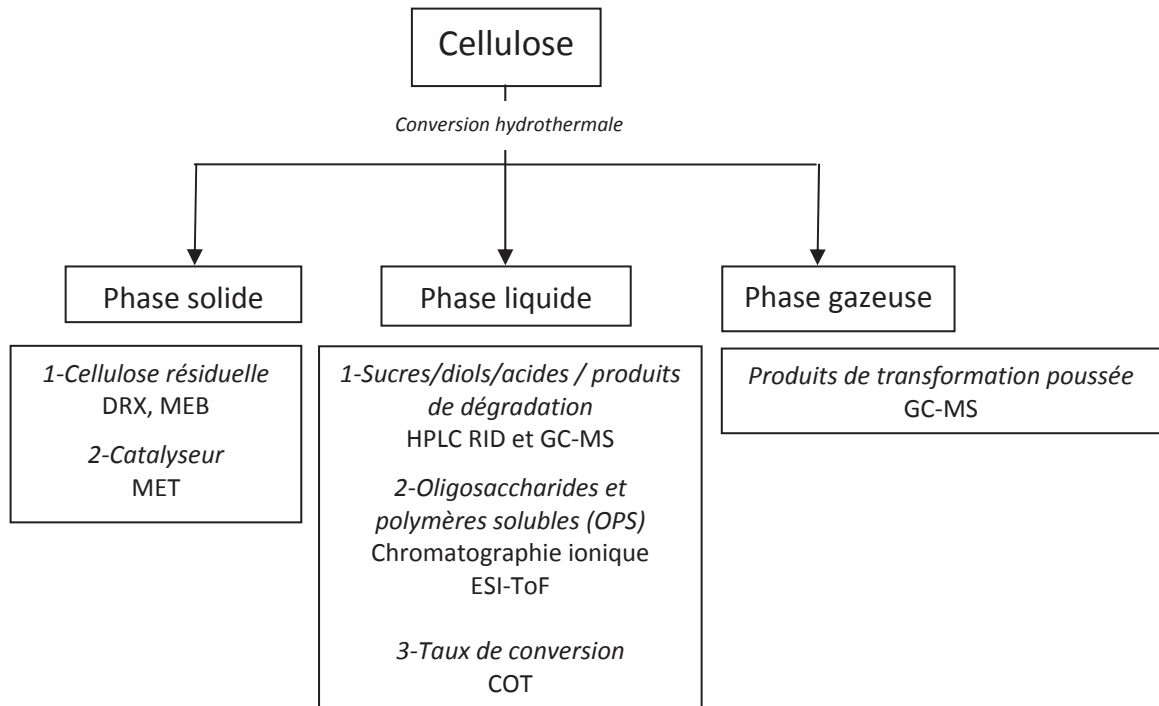
## **III. TECHNIQUES ANALYTIQUES ET IDENTIFICATION DES PRODUITS DE REACTION**

### **III.1.Familles de produits de réaction**

Les produits formés se répartissent dans différentes phases lors des tests de conversion hydrothermale (Figure 29). Tout d'abord le ciel gazeux de l'autoclave, composé du gaz réactionnel et d'éventuels produits de réaction.

Le mélange réactionnel présent dans l'autoclave est centrifugé, pour séparer la phase liquide et la phase solide. Celle-ci est lavée à l'éthanol puis séchée à 60°C pendant 24h. La phase liquide est conservée au réfrigérateur après filtration sur Millipore® 0.2 µm.

Figure 29 : Schéma des produits issus de la conversion de la cellulose.



### III.2. Caractérisation de la phase liquide et de la phase gazeuse

#### III.2.a. Mesure du carbone organique total (COT) sur la phase liquide : taux de conversion de la cellulose

La mesure du carbone organique total correspond à une mesure de la teneur en carbone organique en solution et permet de déterminer le pourcentage de carbone solubilisé. Le carbone organique de l'échantillon subit une combustion totale (720°C) sur un catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le CO<sub>2</sub> obtenu est ensuite quantifié par spectroscopie infrarouge. L'appareil utilisé est le modèle TOC-VCSH de Shimadzu.

Le taux de solubilisation, défini comme le taux de conversion de la cellulose est déterminé par la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \text{Solubilisation (\%)} = 100 * (\text{mgC solubilisé} / \text{mgC initial})$$

-mgC solubilisé : valeur issue de l'analyse TOC, en milligramme de carbone

-mgC initial : milligramme de carbone contenu dans la cellulose initiale

**Dans ce travail, le taux de conversion de la cellulose est aussi exprimé en taux de solubilisation, dissolution ou dépolymérisation.**

Il est à noter qu'une erreur de mesure expérimentale de 2.5 % liée à l'appareil d'analyse est à prendre en compte pour les résultats des tests de conversion de la cellulose réalisés dans cette étude.

### **III.2.b.Chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) :**

#### **Quantification des monomères et dérivés en phase liquide**

La quantification des produits liquides de réaction de conversion de la cellulose est réalisée sur une HPLC (Chromatographie Liquide Haute Performance) Agilent en présence d'un détecteur RID (détecteur par indice de réfraction). La colonne utilisée est une CarboSep 107H (forme hydrogène, 300 mm x 7.2mm), et l'éluant est de l'eau distillée acidifiée (0.01% mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le débit d'éluant appliqué est de 0.5 mL/min en mode isocratique, pour une température de colonne de 80°C.

La quantification se fait à partir d'un étalonnage externe classique, en déterminant le coefficient de réponse de chaque produit connu de réaction :

$$A=Kc$$

-A : aire du composé à la concentration massique donnée

-K : coefficient de réponse du composé

-c : concentration massique du composé (g/L)

Le rendement carbone d'un produit i identifié en HPLC est déterminé par la formule suivante :

$$Rdt_i = 100 * (n_{Ci}/6) * (n_i/n_{unités\ glycosidique})$$

-n<sub>Ci</sub> : nombre de carbone du composé i

-n<sub>i</sub> : nombre de moles du composé i

-n<sub>unités glycosidiques</sub> : nombre de moles d'unités glycosidiques introduites initialement dans le milieu réactionnel soit :

$$n_{unités\ glycosidiques} = \text{masse cellulose initiale sèche} / 162 \text{ (masse molaire unité glycosidique)}$$

**Le rendement carbone est un rendement molaire corrigé par le nombre de carbone du produit i.**

Tout au long de cette étude, le rendement en carbone des différents produits analysés en HPLC sera exprimé en %. De plus, des études de répétabilité sur les tests de conversion de la cellulose ont été réalisées, conduisant à des erreurs relatives de  $\pm 2.5\%$  sur le taux de conversion et  $\pm 2\%$  sur les rendements HPLC.

### **III.2.c. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) : Identification des produits formés.**

L'analyse par HPLC des produits liquides de réaction a révélé une distribution large de produits, montrant ainsi un mécanisme de conversion beaucoup plus complexe que celui évoqué dans la littérature. Un travail approfondi d'identification des produits de réaction a été entrepris, en croisant des informations tirées d'une analyse bibliographique large (exemple : conversion de saccharides par catalyse basique) et l'emploi systématique de techniques analytiques tels que la GC-MS au début de l'étude. L'analyse de la phase liquide est réalisée sur un GCMS QP2010S Shimadzu, en présence d'une colonne SLB5ms et d'hélium comme gaz vecteur. Le programme de température est détaillé dans le Tableau 13.

*Tableau 13 : Programme de température lors de l'analyse GC-MS.*

Rampe de température (°C/min)	Température finale (°C)	Durée du palier (minutes)
	32	5
20	70	5
20	100	5
20	120	10
20	150	10
20	200	10

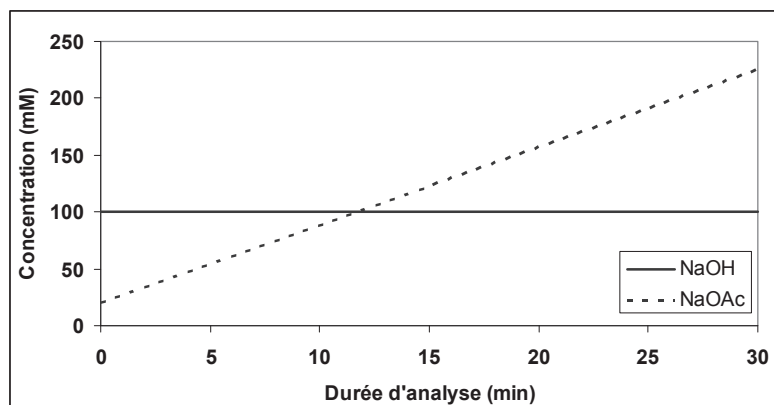
L'analyse du ciel gazeux des tests de conversion de la cellulose a aussi été réalisée par GC-MS, selon le même programme de température que lors de l'analyse de la phase liquide (Tableau 13). Pour cela, en fin de réaction, l'autoclave est relié à une réserve sous vide pour récupérer non quantitativement le ciel gazeux de l'autoclave. La phase gazeuse est ensuite analysée après prélèvement avec une seringue à gaz.

### III.2.d. Analyse des oligosaccharides par chromatographie ionique à ampérométrie pulsée

L'analyse de la phase liquide par chromatographie ionique à ampérométrie pulsée permet de déterminer la distribution des oligosaccharides solubilisés dans le milieu, et donne donc une indication sur l'avancement de dépolymérisation de la cellulose.

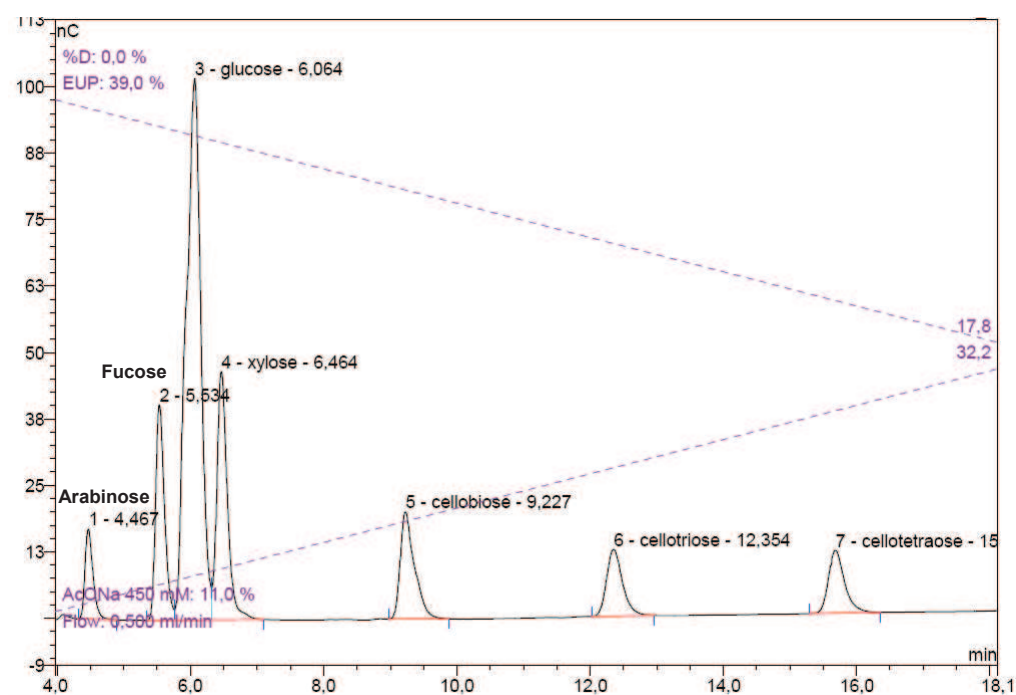
L'appareil utilisé est un ICS 3000 de Dionex avec un détecteur à ampérométrie pulsée (PAD). Un détecteur ampérométrique est composé d'une minicellule de voltampérométrie où se produit l'oxydation des fonctions hydroxyle secondaires des sucres sur une électrode en or (potentiel +0.10 V). Les analyses sont réalisées sur une colonne CarboPac PA1, en utilisant un mélange d'éluant soude (100 mmol/l isocratique) et acétate de sodium (gradient de 20 à 225 mmol/l). Le programme de gradient d'élution est représenté sur la Figure 30. La technique d'analyse des oligosaccharides a été mise en place à partir des études de Yu *et al* <sup>[2], [3]</sup>.

Figure 30 : Programme d'élution utilisé en chromatographie ionique



Une solution contenant un mélange d'étalons a été fournie par le service d'analyse de l'IFPEN. Cette solution a été analysée par chromatographie ionique selon la méthode d'analyse mise en place. La Figure 31 présente le profil du chromatogramme obtenu, avec les temps de rétention des différents étalons : arabinose, fructose, glucose (confondu avec galactose et mannose), xylose, cellobiose (n=2), cellotriose (n=3) et cellotetraose (n=4). Il est à noter qu'une quantification des oligosaccharides ayant un DP supérieur à 3 n'est pas envisageable, étant donné le coût prohibitif d'un étalon pur.

Figure 31 : Chromatogramme de la solution de mélange d'étalons



### III.2.e. Analyse des oligosaccharides et polymères par spectrométrie de masse Electro spray/ToF

L'analyse par Electro spray/ToF a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS (SCA) sur quelques lots d'échantillons en phase liquide dans le but d'avoir une vue d'ensemble de la distribution massique des oligosaccharides issus de la dépolymérisation partielle de la cellulose, mais aussi des polymères solubles issus de recombinaisons de produits de dégradation poussée. Les conditions utilisées lors de ces analyses sont les suivantes :

- Appareil Waters : LC-ToF
- Echantillon : dilué 80 fois dans le méthanol
- Résolution : 6000 à 50% de la hauteur du pic
- Calibration par référence interne ( $H_3PO_4$ )
- Ionisation en mode positif
- Tension du capillaire : 3200 V
- Tension du cône : 20 V
- Température source : 110°C
- Température de désolvatation : 150°C

### III.2.f.Nomenclature des produits de conversion

Dans un souci de clarté, nous allons regrouper les différents produits de réaction en familles de produits ce qui facilitera l'analyse des résultats des tests catalytiques. Plusieurs catégories de produits de conversion sont différenciées :

- **Monomères et dérivés** : ce sont les monomères et les produits issus d'une transformation primaire du glucose. On retrouve des produits de type sucres (glucose, fructose, sorbitol), diol (propylène glycol), acides organiques (acide lévulinique, acide formique, acide lactique), cétones/aldéhydes (acétol, 2,5-hexanedione) et éthers cycliques (5-HMF). Le nombre de carbones de ces produits est inférieur à 6.
- **Produits solubles non identifiés** : ce sont les produits dont nous n'avons pas pu identifier la structure, mais étant probablement issus de transformations plus poussées du glucose. Ces produits sont quantifiés par HPLC en utilisant par défaut le coefficient de réponse du glucose, en supposant donc un nombre de carbone égale à 6.
- **Oligosaccharides** : ils sont issus de la dépolymérisation partielle de la cellulose ( $2 < n < 14$ )
- **Polymères solubles** : ils sont issus de recombinaisons multiples des monomères et autres produits solubles (masse molaire entre 200 et 600 g/mol).
- **OPS** : ce terme représente l'ensemble des **Oligosaccharides et des Polymères Solubles** non quantifiables par HPLC. Ils sont quantifiés en soustrayant au taux de conversion de la cellulose déduit du TOC, la somme des rendements carbone des produits identifiés en HPLC ( $\sum r_{dti}$  :  $\sum$  monomères et dérivés +  $\sum$  produits solubles non identifiés) :

$$Rdt_{OPS} = \%conv - \sum r_{dti} \text{ (rendement carbone exprimé dans le manuscrit sous la forme : \%)}$$

### III.3.Caractérisation de la phase solide : cellulose résiduelle

La conversion de la cellulose n'étant pas totale lors des tests de conversion hydrothermale effectués, de la cellulose résiduelle est récupérée en fin de réaction. Il a été vu précédemment que selon sa nature, la cellulose était composée de zones amorphes et cristallines, les parties amorphes étant les plus réactives.

Il était donc intéressant de caractériser les celluloses résiduelles, en termes de cristallinité et de tailles de particules.

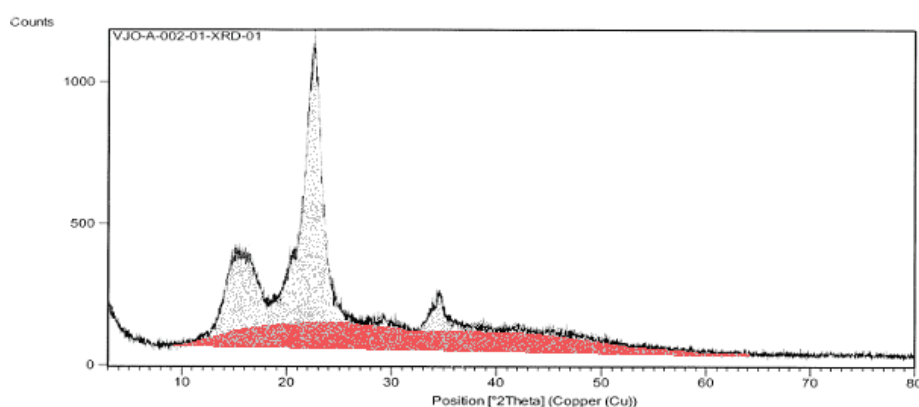


### III.3.a. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique d'analyse est basée sur la capacité des solides à diffracter des rayons X (si l'ordre des atomes est suffisant), permettant l'identification structurale des phases formées. Les analyses de diffractions de rayons X ont été réalisées par le service d'analyse de l'IRCELYON sur un diffractomètre Bruker D8 Advance A25. La diffraction des rayons X permet aussi de déterminer le taux de cristallinité de la cellulose avant et après réaction. Cela permet donc de suivre les changements d'organisation de la cellulose lors de sa conversion hydrothermale.

La détermination du taux de cristallinité par DRX repose sur la mesure de l'aire totale des raies de diffraction (en pointillé gris sur la Figure 32) et de l'aire due à la cellulose amorphe, en rouge sur la Figure 32.

Figure 32 : Spectre DRX de la cellulose Sigmacell



Le taux de cristallinité est obtenu en effectuant le rapport de l'aire cristallisée sur l'aire totale :

$$Tx \text{ cristallinité (\%)} = \frac{\text{Aire totale} - \text{Aire partie amorphe}}{\text{Aire totale}} \times 100$$

### III.3.b. Microscopie à balayage (MEB)

Les analyses de microscopie à balayage ont été réalisées sur un appareil Jeol JSM 5800LV par le service d'analyse de l'IRCELYON. Le contact solide-solide entre la cellulose et le catalyseur hétérogène est un des verrous de la réaction de conversion de la cellulose. Il est donc important de déterminer la morphologie et la taille des particules de la cellulose. Les analyses MEB permettent de calculer la taille moyenne des grains de cellulose avant et après

réaction, ainsi que de décrire l'état de surface des grains de cellulose après conversion hydrothermale.

#### **IV. CATALYSEURS HETEROGENES : CHOIX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES**

##### **IV.1. Justification du choix des catalyseurs**

Comme vu précédemment (Chapitre A), de nombreuses études ont été réalisées sur la conversion de la cellulose par catalyse hétérogène en milieu aqueux. Trois voies catalytiques (*hétérogènes*) se dessinent : une voie par catalyse acide, une voie par catalyse métallique et enfin une voie par catalyse bifonctionnelle métal-acide. La catalyse bifonctionnelle étudiée dans ce travail implique la présence d'une fonction métallique et d'une fonction acide, ayant chacune des propriétés catalytiques propres.

Dans le but de comprendre le mécanisme réactionnel de conversion de la cellulose, nous souhaitons identifier le rôle de chaque phase acide et métallique utilisée seule, avant d'étudier l'association de ces deux fonctions.

Trois supports, neutres ou faiblement acides, ont été étudiés seuls dans la réaction de conversion de la cellulose :  $\text{SiO}_2$  (support neutre, 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , Alfa Aesar),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (support amphotère, 208  $\text{m}^2/\text{g}$ , IFPEN),  $\text{ZrO}_2$  (support amphotère, préparé par précipitation d'hydroxyde de zirconium par ajout d'ammoniaque). Il est à noter que ces trois supports sont ceux utilisés pour la préparation des catalyseurs monofonctionnels acides et des catalyseurs métalliques.

##### **IV.2. Préparation des catalyseurs acides**

L'acidité d'un matériau se caractérise par la nature des sites acides (Lewis/Brønsted) ainsi que leur force et leur nombre. Les catalyseurs ont été sélectionnés de façon à disposer d'une gamme d'acidité en terme de nature de sites en premier lieu, mais aussi de force. Les catalyseurs étudiés sont listés ci-dessous dans le Tableau 14. Le choix de supports carbonés se justifie afin de reproduire et comprendre des résultats de la littérature (Suganuma *et al* <sup>[4]</sup>), décrivant l'efficacité significative du charbon sulfoné  $\text{C-SO}_3\text{H}$  sur la conversion de la cellulose. Il est supposé que les supports charbon, en raison de leur hydrophobicité, pourraient avoir une activité singulière.

### IV.3. Préparation des catalyseurs métalliques

L'efficacité de catalyseurs métalliques sur la conversion de la cellulose tels que Ru/C<sup>[5]</sup> ou Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[6]</sup> a été démontrée dans la littérature. Nous avons choisi d'étudier de manière plus poussée le platine, métal fortement hydrogénant et déjà décrit dans les travaux précurseurs de Fukuoka *et al*<sup>[6]</sup>.

Concernant les catalyseurs monofonctionnels métalliques, nous avons arrêté notre choix sur la silice, qui présente l'avantage d'être un support totalement neutre, et le charbon actif, connu aussi par sa relative neutralité.

Nous nous sommes appuyés sur l'étude de Fukuoka *et al*<sup>[6]</sup> pour sélectionner comme catalyseur de référence, 2.5% Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalyseur le plus performant et sélectif d'après les auteurs. Une étude comparative été conduite avec Pt/ZrO<sub>2</sub>, puisque l'oxyde de zirconium est un autre support amphotère, qui est par ailleurs l'oxyde de base des catalyseurs acides métalliques étudiés. Nous avons ensuite combiné le platine en utilisant des supports acides de Lewis (ZrW, AlW) et un support acide de Brønsted (CSO<sub>3</sub>H).

Tous les catalyseurs métalliques contiennent 2% en poids de platine, excepté le catalyseur de référence fourni par l'IFPEN, à 2.5% Pt sur alumine. Il est à noter aussi que l'ensemble des catalyseurs métalliques synthétisés a été préparé par imprégnation à humidité naissante. Les catalyseurs étudiés sont listés ci-dessous dans le Tableau 15.

Tableau 14 : Origine et modes de synthèse des catalyseurs acides

Acidité de Brønsted majoritaire	Acidité de Brønsted et acidité de Lewis	Acidité de Lewis majoritaire
<p><b>Zéolithe HY Si/Al : 16</b> Commerciale</p>	<p><b>Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> 1-Précipitation (12h, T<sub>ambiante</sub>) d'une solution de CsCl (5 mol/l) et d'une solution de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (0.5 mol/l) avec un rapport molaire CsCl/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> de 2 2-Puis échange (12h, T<sub>ambiante</sub>) avec solution de SnCl<sub>4</sub> 3-Le précipité est centrifugé, lavé à l'eau distillé puis lyophilisé</p>	<p><b>Zircone tungstée (ZrW)</b> [7, 8] 1-Echange ionique (15 min, T<sub>ambiante</sub>) entre Zr(OH)<sub>4</sub> (10 g) et H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en solution dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% pds (0.25 mol/L, 150 ml) 2-Filtration sur fritté pore 4, puis séchage à l'étuve (80°C) pendant 24h 3- Calcination à 700°C pendant 3h sous air (5°C/min)</p>
<p><b>Carbone amorphe sulfoné (C-SO<sub>3</sub>H)</b> [4] 1-Pyrolyse de la cellulose (20 g) 5h à 450°C sous azote 2-Sulfonation (150 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 97%) de la cellulose pyrolysée (6.25 g) sous azote à reflux (80°C) pendant 6h 3-Lavage catalyseur à l'eau chaude (80°C, 150 ml)</p>	<p><b>Zircone sulfatée (ZrS)</b> 1-Echange ionique (15 min, T<sub>ambiante</sub>) entre Zr(OH)<sub>4</sub> (10 g) et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 mol/l, 150 ml) 2-Filtration sur fritté pore 4, puis séchage à l'étuve (80°C) pendant 24h 3- Calcination à 550°C pendant 2h sous air (5°C/min)</p>	<p><b>Alumine tungstée (AlW)</b> 1-Echange ionique (15 min, T<sub>ambiante</sub>) entre AlO(OH) (10 g) et H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> en solution dans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% pds (0.25 mol/l, 150 ml) 2-Filtration sur fritté pore 4, puis séchage à l'étuve (80°C) pendant 24h 3- Calcination à 700°C pendant 3h sous air (5°C/min)</p>
<p><b>Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub></b> [9] 1-Précipitation (12h, T<sub>ambiante</sub>) d'une solution de CsCl (5 mol/l) et d'une solution de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (0.5 mol/l) avec un rapport molaire CsCl/H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> de 2.5 2-Le précipité est centrifugé, lavé à l'eau distillé puis lyophilisé</p>		<p><b>Oxyde d'étain sur alumine (AlSn)</b> 1-Imprégnation à humidité naissante d'une solution de SnCl<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O (3 g dans 4.5 ml H<sub>2</sub>O) sur AlO(OH) (5 g) 2-Séchage à l'étuve à 60°C pendant 24h 3- Calcination à 700°C pendant 3h sous air (5°C/min)</p>

Tableau 15: Synthèse des catalyseurs métalliques

Catalyseurs monofonctionnels métalliques	Catalyseurs bifonctionnels métal/acide
<p><b>2% Pt/SiO<sub>2</sub></b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de SiO<sub>2</sub> (Alfa Aesar, 300 m<sup>2</sup>/g) par Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> en présence de méthylcellulose                      2- Calcination 500°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 300°C/2h sous H<sub>2</sub></p>	<p><b>2% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2-Traitement thermique 520°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 500°C/2h sous H<sub>2</sub></p>
	<p><b>2% Pt/ZrO<sub>2</sub></b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de ZrO<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2-Traitement thermique 500°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 300°C/2h sous H<sub>2</sub></p>
	<p><b>2% Pt/ZrW</b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de ZrW par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2- Traitement thermique 500°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 300°C/2h sous H<sub>2</sub></p>
	<p><b>2% Pt/AlW</b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de AlW par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2- Traitement thermique 500°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 300°C/2h sous H<sub>2</sub></p>
	<p><b>2% Pt/AlSn</b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de AlSn par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2- Traitement thermique 500°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 300°C/2h sous H<sub>2</sub></p>
	<p><b>2% Pt/CSO<sub>3</sub>H</b>                      1-Imprégnation à humidité naissante de CSO<sub>3</sub>H par H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (8% pds dans H<sub>2</sub>O, Sigma Aldrich)                      2- Traitement thermique 200°C/2h sous N<sub>2</sub>, Réduction 200°C/2h sous H<sub>2</sub></p>

## IV.4. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

### IV.4.a. Analyse élémentaire

Les analyses élémentaires de Pt et W ont été réalisées par le service d'analyse de l'IRCELYON, et ont permis de vérifier les teneurs en éléments chimiques des différents catalyseurs préparés. Le solide à analyser est minéralisé et solubilisé selon une méthode spécifique (voir Tableau 16) puis les éléments chimiques sont quantifiés par émission optique à plasma (ICP-OES). L'appareil utilisé est un ACTIVA de Jobin Yvon.

Les analyses élémentaires de Cs, S et Sn ont été réalisées au SCA (Tableau 16).

Tableau 16: Méthodes d'analyse des principaux éléments des catalyseurs à doser

Technique de dosage IRCELYON	Technique de dosage SCA
<b>Pt</b> : attaque en bécher HCl + HNO <sub>3</sub> + HF suivie d'une évaporation puis d'une reprise H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>Cs</b> : attaque en matra H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> , chauffage 250-300°C
<b>W</b> : attaque en bécher HCl + HNO <sub>3</sub> + HF suivie d'une évaporation puis d'une reprise NaOH	<b>Sn</b> : attaque en matra H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> , chauffage 250-300°C
<b>Al</b> : attaque en bécher HCl + HNO <sub>3</sub> + HF suivie d'une évaporation puis d'une reprise HNO <sub>3</sub>	<b>S</b> : Combustion totale à 1350°C sous O <sub>2</sub> pour donner SO <sub>2</sub> . Dosage par spectroscopie infrarouge IR SC 144 LECO
<b>Si</b> : Attaque par fusion dans des creusets de Pt-Au avec du tétra borate de Li, chauffage au four jusqu'à 1100°C puis reprise avec HCl	
Lixiviation des catalyseurs dans la phase liquide de conversion de la cellulose : évaporation sur plaque chauffante, calcination 600°C puis reprise H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>	

### IV.4.b. Diffraction des rayons X

Des analyses DRX ont aussi été réalisées sur les catalyseurs, dans le but d'identifier la nature des phases cristallines présentes.

Les analyses DRX ont été réalisées par le service scientifique de l'IRCELYON sur un diffractomètre Bruker D5005 équipé d'une anode au cuivre. Les échantillons ont été analysés de 4 à 70° (2θ) avec un pas de mesure de 0.02° et un temps d'acquisition de 1s par pas. Les diffractogrammes ont été réalisés à pression et température ambiantes sur des poudres non traitées.

#### **IV.4.c.Microscopie électronique à transmission (MET)**

Les analyses MET des catalyseurs métalliques ont été réalisées sur un appareil Jeol JSM 5800LV. Ces analyses ont été réalisées sur des répliques. Dans le cas particulier des hétéropolyacides la matrice oxyde a été dissoute en milieu basique, pour les autres supports une attaque usuelle par HF est utilisée. Ces analyses permettent d'observer spécifiquement les particules métalliques et de réaliser une distribution en taille des particules.

#### **IV.4.d.Isothermes d'adsorption/désorption d'azote : surface spécifique BET**

La caractérisation texturale des catalyseurs a été réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote à la température de l'azote liquide à -196°C sur un appareil ASAP 2020 Micrometrics. Les catalyseurs ont été préalablement désorbés sous un vide de  $10^{-4}$  MPa à 250°C pendant 1h (rampe de température de 5°C/min).

Des isothermes d'adsorption d'azote nous permettent de déterminer la surface spécifique BET et de la distribution de la taille des pores.

#### **IV.5.Caractérisation des propriétés acides des catalyseurs**

##### **IV.5.a.Nombre total de sites acides : adsorption d'ammoniac suivie par analyse thermogravimétrique**

Le dosage du nombre total de sites acides des catalyseurs a été réalisé par adsorption d'ammoniac suivie par analyse gravimétrique. L'appareil ATG-ATD utilisé (Setaram 92-12), permet de mesurer les variations de masse des catalyseurs soumis à une rampe de température ou à l'adsorption d'une molécule sonde telle que l'ammoniac.

Les catalyseurs sont préalablement traités sous argon à 400°C pendant deux heures, sauf les catalyseurs à base de sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique prétraités à 200°C. A l'issue de ce prétraitement, l'adsorption d'ammoniac (mélange 1% NH<sub>3</sub> dans Ar) est réalisée à 80°C. Lorsque la capacité d'adsorption est atteinte, le catalyseur est balayé sous argon à la même température dans le but d'éliminer l'ammoniac faiblement adsorbé (NH<sub>3</sub> réversible). On peut alors calculer le ratio d'ammoniac adsorbé irréversiblement et donc accéder au nombre de sites acides :

$$\text{nombre de sites acides} = \frac{n \text{ NH}_3 (\mu\text{mol})}{m \text{ catalyseur désorbé (g)}}$$

#### IV.5.b.Nature des sites acides : adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

La nature des sites acides des catalyseurs est un des paramètres étudiés pour la conversion de la cellulose. C'est pourquoi les teneurs en sites acides de Brønsted et sites acides de Lewis des catalyseurs ont été dosées par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge. La pyridine est en effet une molécule sonde de choix pour doser les sites acides de Brønsted et de Lewis des catalyseurs. Le mode d'interaction de la pyridine avec la surface d'un catalyseur dépend de la nature des sites acides.

L'interaction de la pyridine avec les sites acides de Brønsted forme l'ion pyridinium et avec les sites acides de Lewis, des espèces coordonnées. Le Tableau 17 <sup>[10]</sup> liste les modes de vibrations de la pyridine et leur fréquence de vibration en fonction de la nature des espèces de surface.

Tableau 17 : Fréquences des modes de vibration de la pyridine adsorbée sur les sites de Brønsted (PyH<sup>+</sup>) et sur les sites de Lewis (Py :L)<sup>[10]</sup>

Mode de vibration (cm <sup>-1</sup> )	PyH <sup>+</sup>	Py :L
8a vCC	1655 s	1595 vs
8b vCC	1627 s	1575 m
19b vCC	1550 m	1455-1442 s
19a vCC	1490 vs	1490 s

vs : very strong ; s : strong ; m : medium intensity

C'est le mode de vibration 19b qui permet de distinguer la pyridine coordonnée à un site de Lewis (1450 cm<sup>-1</sup>) de la pyridine adsorbée sur des sites de Brønsted (1550 cm<sup>-1</sup>).

Les spectres infrarouge ont été réalisés sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier VECTOR 22 de Brucker.

Une suspension de catalyseur (environ 10 mg) dans l'eau est déposée sur un support inerte en silicium préalablement chauffé afin d'obtenir une dispersion fine et homogène du catalyseur à la surface du disque de silicium. Le catalyseur est ensuite traité sous oxygène à 400°C (pour catalyseurs à base de sel de césium : 200°C) puis mis sous vide (10<sup>-6</sup> MPa) avant la mesure de son spectre IR.



Le catalyseur est ensuite mis en contact avec la pression de vapeur saturante de pyridine à température ambiante pendant 15 minutes (mesure IR). Le catalyseur est ensuite désorbé sous vide à température ambiante pendant une heure (mesure IR). Ensuite, le catalyseur subit trois désorptions sous vide pendant 1h à 150°C, 250°C et 350°C, chacune suivie d'une mesure IR à température ambiante.

La concentration en sites acides de Brønsted et de Lewis est calculée à partir de la loi de Beer, selon la méthodologie de Emeis *et al* <sup>[11]</sup> et en utilisant les coefficients d'extinction molaire des vibrations PyH et PyL respectivement à 1545 cm<sup>-1</sup> et 1450 cm<sup>-1</sup> déterminés dans l'étude de Guisnet *et al* <sup>[11]</sup>.

$$C (\text{Py-X}) = \frac{\pi \cdot R^2 \cdot A}{m \cdot \epsilon}$$

C Py-X : concentration (mmol/g catalyseur) des sites de Brønsted (X=1545 cm<sup>-1</sup>) ou des sites de Lewis (X=1450 cm<sup>-1</sup>)

A : Aire intégrée de la bande de vibration à 1545 cm<sup>-1</sup> (Brønsted) ou à 1450 cm<sup>-1</sup> (Lewis)

R: rayon du disque de catalyseur (cm)

m : masse de catalyseur (mg)

ε: coefficient d'extinction molaire de la vibration PyB à 1545 cm<sup>-1</sup> (1.13 cm/μmol) ou PyL à 1450 cm<sup>-1</sup> (1.28 cm/μmol)

## V. CONCLUSION

Les charges cellulosiques étudiées sont des celluloses commerciales, ayant des caractéristiques structurales bien établies, et qui présentent l'avantage d'avoir une composition homogène d'un lot à l'autre. La principale cellulose étudiée est la cellulose commerciale microcristalline Sigmacell, caractérisée par un haut taux de cristallinité de 70%. Les tests de conversion de la cellulose ont été réalisés en autoclave, selon différentes conditions opératoires et catalytiques. Des méthodes analytiques ont été développées pour identifier et quantifier les produits formés au cours de la conversion de la cellulose. L'impact de la présence d'un catalyseur hétérogène ayant différentes propriétés acides et/ou métalliques a aussi été étudié.

Dans le but de dégager clairement l'apport d'une catalyse hétérogène sur la conversion de la cellulose, une étude approfondie de la conversion non catalytique de la cellulose a été

entreprise. Le chapitre suivant présente l'étude de la réactivité non catalytique de la cellulose en condition hydrothermale, dans l'objectif de préciser les paramètres influents inhérents au milieu réactionnel aqueux

## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* 10 (2008) 1033-1037.
- [2] Y. Yu, H. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10682-10690.
- [3] Y. Yu, X. Lou, H. Wu, *Energy Fuels* 22 (2008) 46-60.
- [4] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787-12793.
- [5] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7636-7639.
- [6] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed* 45 (2006) 5161-5163.
- [7] F. Figueras, J. Palomeque, S. Loridant, C. Fèche, N. Essayem, G. Gelbard, *J. Catal.* 226 (2004) 25-31.
- [8] Figueras F., Fèche C., Loridant S., Palomeque, J., Gelbard G, *Tungsten catalysts*, in: CNRS (Ed.), France, 2004.
- [9] N. Essayem, G. Coudurier, M. Fournier, J.C. Védrine, *Catal. Lett.* 34 (1995) 223-235.
- [10] P.A. Jacobs, *Characterization of heterogeneous catalysts*, Marcel Dekker Inc. ed., New York, 1984.
- [11] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
- [12] M. Guisnet, P. Ayrault, C. Coutanceau, M. Fernanda Alvarez, J. Datka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997) 1661-1665.

# **C. REACTIVITE NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE EN CONDITIONS HYDROTHERMALES : ETUDE DES PARAMETRES INFLUENTS**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>83</b>
<b>II. INFLUENCE DE LA SEVERITE DES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE DUREE DE REACTION .....</b>	<b>83</b>
II.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE REACTIONNELLE .....	84
II.2. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE ET DE LA DUREE DE REACTION .....	85
<b>III. VALIDATION DE L'EFFET DE L'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU SUR LA CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE.....</b>	<b>87</b>
III.1. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN PRESENCE D'UN SOLVANT POLAIRE APROTIQUE : LE SULFOLANE .....	87
III.2. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN PRESENCE D'ACIDE SULFURIQUE .....	89
<b>IV. INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE .....</b>	<b>93</b>
IV.1. TAUX DE CRISTALLINITE ET TAILLE DES PARTICULES DES CELLULOSES TESTEES .....	93
IV.1.a. Cellulose microcristalline Sigmacell.....	93
IV.1.b. Cellulose amorphe sous forme de fibres PASC Sigmacell .....	95
IV.1.c. Cellulose microcristalline Sigmacell prétraitée mécaniquement .....	95
IV.2. INFLUENCE DU BROYAGE SUR LA CONVERSION DE LA CELLULOSE EN CONDITION HYDROTHERMALE.....	97
IV.3. CARACTERISATIONS DES CELLULOSES NON CONVERTIES APRES REACTION .....	98
<b>V. DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE</b>	<b>101</b>
V.1. IDENTIFICATION DES PRODUITS SIMPLES DE REACTION : SUCRES SIMPLES, ACIDES CARBOXYLIQUES, POLYOLS ET DERIVES FURANIQUES.....	101
V.2. IDENTIFICATION DES OLIGOSACCHARIDES ET DES POLYMERES SOLUBLES .....	105
<b>VI. CONCLUSION .....</b>	<b>107</b>
<b>VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>109</b>

## **I. INTRODUCTION**

L'objectif de la thèse est d'étudier le mécanisme réactionnel de conversion de la cellulose par catalyse hétérogène. Pour cela, une étude approfondie du comportement de la cellulose en milieu aqueux sans ajout de catalyseur hétérogène a tout d'abord été menée. L'impact de la sévérité des conditions de température, de la durée de réaction, de la composition du ciel gazeux de l'autoclave a été évalué dans l'objectif d'identifier les paramètres influents de la conversion non catalytique de la cellulose en milieu aqueux. Cela permettra en effet par la suite de mieux définir l'impact d'une catalyse hétérogène sur la conversion hydrothermale de la cellulose.

La nature cristalline de la cellulose est un des verrous majeurs pour sa transformation et valorisation. Pour cela, une étude de l'impact du taux de cristallinité, et de la taille des particules de la cellulose sur sa conversion hydrothermale a été entreprise, en liaison étroite avec des analyses morphologiques.

Les produits de conversion non catalytique de la cellulose ont aussi été étudiés, avec la mise en place d'une méthodologie adaptée, révélant un mécanisme de transformation plus complexe que celui cité dans la littérature au début de cette étude. A noter qu'au démarrage de cette étude (2008), les premiers articles publiés sur la conversion catalytique de la cellulose n'abordaient pas ces aspects.

## **II. INFLUENCE DE LA SEVERITE DES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE DUREE DE REACTION**

Le but de cette étude est de vérifier une influence éventuelle de la température et de la durée du traitement sur la conversion de la cellulose en conditions hydrothermales, celle-ci étant connue comme insoluble en milieu aqueux d'une façon générale. Ces aspects n'avaient jamais été abordés dans la littérature à notre connaissance au début de l'étude. Seules les études ayant recours à des conditions extrêmes telles que l'eau supercritique <sup>[1-3]</sup> étaient connues pour solubiliser la cellulose sans ajout de catalyseur

Cette étude, en absence de catalyseur hétérogène, est aussi essentielle pour définir des conditions opératoires standard utilisables lors des tests catalytiques.

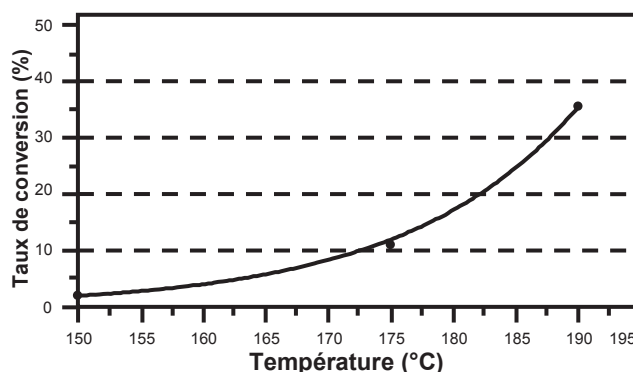
Les paramètres à évaluer sur la transformation de la cellulose sont : la température, la durée de la réaction, la concentration en cellulose dans l'eau et la composition du ciel gazeux de l'autoclave.

### II.1. Influence de la température réactionnelle

Nous avons dans un premier temps évalué l'influence de la température sur la solubilisation de la cellulose en absence de catalyseur hétérogène.

La Figure 33 montre l'évolution de la conversion de la cellulose en fonction de la température, entre 150 et 190°C. Nous pouvons voir qu'à 150°C, seuls 5% de la cellulose sont solubilisés au bout de 24h. Néanmoins on note que l'augmentation de la température de réaction conduit à une augmentation progressive de la solubilisation de la cellulose. Ainsi, 11% de la cellulose sont dissous à 175°C et 32% à 190°C, toujours après 24h de réaction sous 5MPa H<sub>2</sub>. Contre toute attente, il est donc possible d'obtenir une solubilisation importante d'une cellulose microcristalline dans des conditions hydrothermales relativement douces, dès 175°C, et sans ajout de catalyseur.

Figure 33 : Taux de conversion de la cellulose en fonction de la température



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 24h.

Les travaux réalisés en conditions subcritiques <sup>[4]</sup> ont montré que la solubilisation de la cellulose sans catalyseur était possible grâce à l'autoprotolyse de l'eau, qui permet de générer des protons in situ, responsable de l'hydrolyse de la cellulose.



On peut donc penser qu'à 190°C, l'autoprotolyse de l'eau, favorisée avec l'augmentation de la température, permettrait de générer aussi des ions hydroxonium dans le milieu en

concentration suffisante pour promouvoir la protolyse des ponts glycosidiques de la cellulose, entraînant une dépolymérisation partielle de celle-ci. Le Tableau 18 regroupe le taux de conversion et les rendements en glucose (monomère attendu de dépolymérisation de la cellulose) au cours des expériences de conversion non catalytique de la cellulose Sigmacell.

*Tableau 18 : Conversion de la cellulose Sigmacell microcristalline en absence de catalyseur : influence des conditions de traitement*

Entrée	Atm	Cellulose Sigmacell microcristalline (g)	Durée de réaction (h)	Taux de conversion (% mol)	Rendement en glucose (% mol)
1	H <sub>2</sub>	1.6	24	32	2
2	H <sub>2</sub>	1.6	100	60	1
3	He	1.6	24	40	1
4	H <sub>2</sub>	0.8	100	60	1.5
5	H <sub>2</sub>	1.6 Cellulose usagée	24	38	4

*Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 100 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa gaz réactionnel, 190°C*

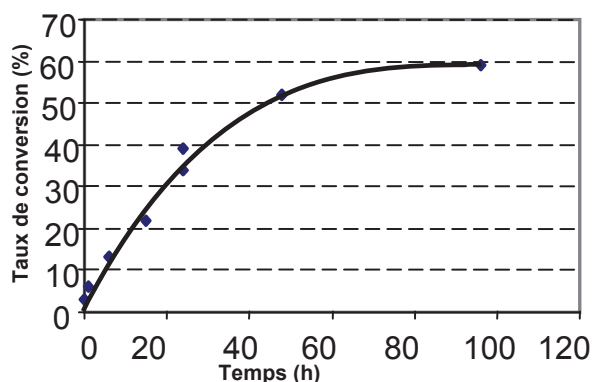
Les monomères générés dans le milieu suite à cette dépolymérisation, sont eux très facilement transformés à ces températures, ce qui explique le rendement très faible en glucose (Tableau 18, Entrée 1).

## **II.2. Influence de l'atmosphère et de la durée de réaction**

L'influence de l'atmosphère réactionnelle a été évaluée (H<sub>2</sub> vs He). Il a été montré qu'en absence de catalyseur hétérogène, le taux de conversion de la cellulose varie peu avec l'atmosphère de la réaction (Tableau 18, Entrées 1 et 3).

L'effet de la durée de réaction a aussi été étudié à une température de 190°C et une pression d'hydrogène de 5 MPa. Comme le montre la Figure 34, la conversion de la cellulose augmente progressivement avec la durée de réaction, et tend vers un palier de conversion de 60% au bout de 100 heures de réaction.

Figure 34 : Taux de conversion de la cellulose en fonction du temps



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

De plus, le rendement en glucose est constant et faible entre 24h et 100h (Tableau 18, Entrées 1 et 2). Cela suggère que l'augmentation de la durée de réaction conduit à former plutôt des oligomères voire d'autres polymères solubles puisque hormis le glucose, aucun autre composé n'est détecté par HPLC en quantité significative. Une dépolymérisation de la cellulose en absence d'un catalyseur ne suffirait donc pas à transformer sélectivement ces composés non détectés par HPLC dans le milieu réactionnel.

L'existence d'un palier de conversion à 60% pourrait témoigner d'une saturation du milieu réactionnel en oligosaccharides et/ou polymères solubles. Pour vérifier cette possibilité, la cellulose usagée a été recyclée en tant que réactif dans une deuxième conversion hydrothermale, en se plaçant dans les mêmes conditions : 190°C, 24h sous 5 MPa H<sub>2</sub>. En comparant les Entrées 1 et 5 du Tableau 18, nous pouvons observer que 38% de la cellulose usagée a été solubilisée au bout de 24h, soit un taux de solubilisation similaire au test réalisé avec de la cellulose fraîche. Ce résultat pourrait indiquer que l'absence d'oligosaccharides dans le milieu évite la saturation de la surface de la cellulose. Les ponts glycosidiques de la cellulose seraient ainsi de nouveau accessibles à l'hydrolyse par les protons issus de l'autoprotolyse de l'eau.

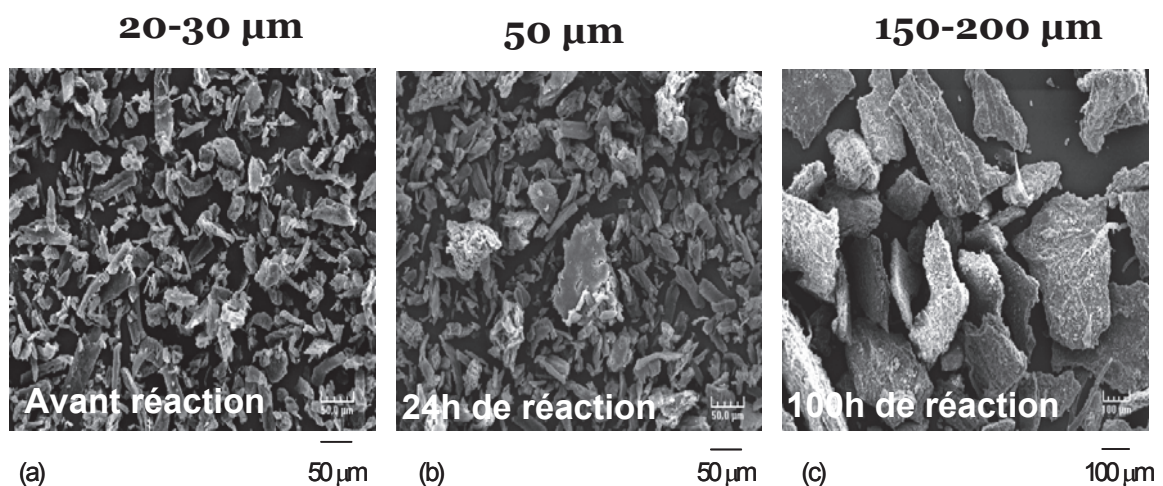
Par ailleurs, il est connu dans la littérature que les microfibrilles de cellulose ont tendance à former des agrégats pendant des prétraitements en conditions sévères <sup>[1]</sup>. Des clichés MEB (Figure 35) ont donc été réalisés sur la cellulose résiduelle, après 24h et 100h de réaction à 190°C (5 MPa H<sub>2</sub>), et comparés à ceux de la cellulose fraîche. La cellulose Sigmacell

microcristalline a une taille moyenne de particules de 20-30  $\mu\text{m}$ , ce qui confirme les données du fournisseur. Les clichés MEB réalisés sur la cellulose résiduelle après 24h et 100h de réaction présentent des tailles de particules plus importantes, de 50  $\mu\text{m}$  après 24h de réaction et de 150-200  $\mu\text{m}$  après 100h de réaction. L'allongement de la durée de réaction provoque donc une augmentation de la taille moyenne des particules de cellulose.

Cet effet est particulièrement marqué après 100h de réaction, où la cellulose s'est totalement agrégée. La formation de ces agrégats pourrait aussi expliquer le palier de conversion après 100h de réaction, les ponts glycosidiques devenant moins accessibles à l'hydrolyse.

Ces résultats concernant la conversion hydrothermale non catalytique de la cellulose ont fait l'objet d'une publication <sup>[5]</sup>.

Figure 35 : Clichés MEB de la cellulose fraîche (a) et de la cellulose résiduelle après 24h (b) et 100h (c) de réaction



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 MPa  $\text{H}_2$ , 190°C

### III. VALIDATION DE L'EFFET DE L'AUTOPROTOLYSE DE L'EAU SUR LA CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE

#### III.1. Conversion de la cellulose en présence d'un solvant polaire aprotique : le sulfolane

Les tests de conversion hydrothermale de la cellulose réalisés en évaluant l'impact de la température ont montré qu'une température minimale de 190°C était nécessaire pour



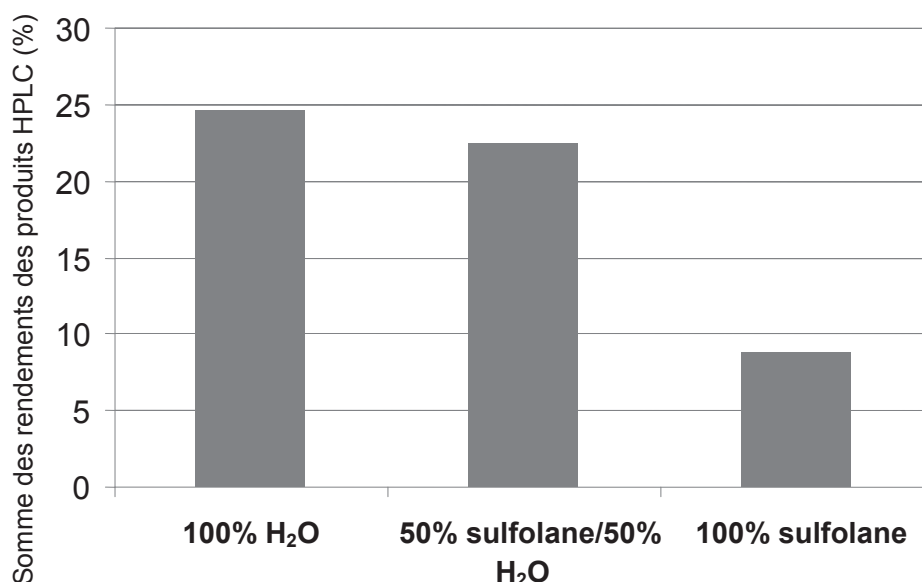
dépolymériser efficacement la cellulose dans une durée raisonnable. Les données de la littérature sur la conversion en milieu subcritique de la cellulose font état de l'effet déterminant de l'autoprotolyse de l'eau, générant des protons dans le milieu.

Il semblerait donc que l'autoprotolyse de l'eau à 190°C soit aussi impliquée dans la dépolymérisation de la cellulose, grâce aux protons générés in situ en concentration d'autant plus importante que la température est élevée.

Dans le but de confirmer cette hypothèse, des tests de conversion de la cellulose ont été réalisés en travaillant dans un solvant polaire mais aprotique. Ce solvant nécessite aussi d'être stable thermiquement à 190°C et d'avoir une température d'ébullition assez élevée. Notre choix s'est porté sur le sulfolane, qui est un solvant polaire aprotique avec une température d'ébullition de 285°C.

La Figure 36 présente les tests réalisés en présence de sulfolane en comparaison avec le test de conversion de la cellulose en conditions hydrothermales. En se plaçant dans les conditions standard de réaction (100% H<sub>2</sub>O), la somme des rendements des produits détectés en HPLC atteint 24.5% (pour un taux de conversion de 32%).

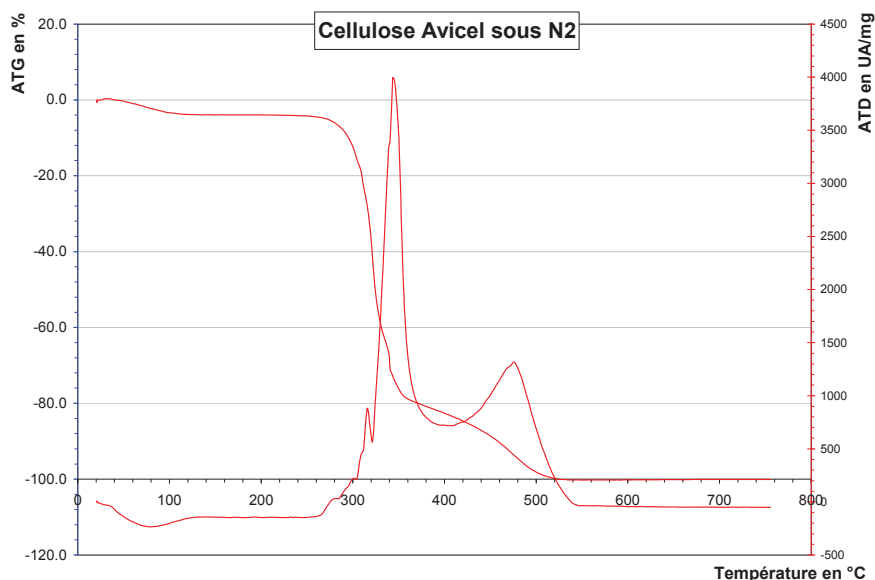
Figure 36 : Conversion de la cellulose dans différents solvant polaires protique ou aprotique



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

En se plaçant dans une solution aqueuse de sulfolane (50% vol), la somme des rendements en HPLC atteint 22.5%. Ainsi, réduire de moitié la concentration en protons issus de l'autoprotolyse de l'eau dans le milieu réactionnel affecte peu la production des produits détectés par HPLC (on ne peut dans ce cas déterminer la solubilisation de la cellulose par TOC du fait du sulfolane dans le milieu). Par contre, le test de conversion de la cellulose en milieu 100% sulfolane mène à 8% de rendement uniquement. Il est à noter que la cellulose microcristalline commerciale contient 4% poids d'eau (Figure 37). Cette hydrolyse menant à 8% de rendements en produits HPLC est donc liée aux 4% d'eau intrinsèque à la cellulose Sigmacell. Ce résultat semble confirmer que l'autoprotolyse de l'eau permet d'initier la dépolymérisation de la cellulose, même en faible teneur en eau.

Figure 37 : Courbes ATG et ATD de la cellulose Sigmacell fraîche

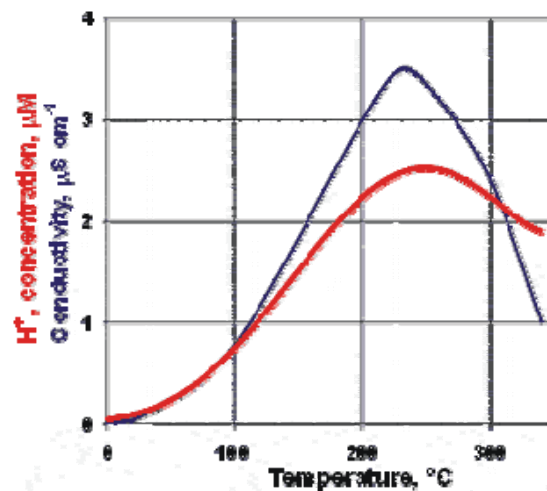


### III.2. Conversion de la cellulose en présence d'acide sulfurique

Les tests effectués en milieu sulfolane ont confirmé l'impact positif de l'autoprotolyse de l'eau à 190°C sur la conversion de la cellulose. Il a été vu précédemment que la conversion de la cellulose en milieu aqueux à 150°C conduit à un faible taux de conversion (5%) dans des conditions similaires. Ceci suggère que l'autoprotolyse de l'eau ne serait efficace qu'à plus haute température (190°C). La génération de protons in situ par l'autoprotolyse de l'eau ne serait donc pas suffisante à 150°C dans le milieu aqueux pour convertir efficacement la cellulose.

Il est connu que l'ionisation de l'eau augmente avec la température. Plus l'ionisation est forte, plus la concentration en protons sera élevée, jusqu'à atteindre un maximum à 249°C (Figure 38). On peut observer sur la Figure 38, qui représente les évolutions de la concentration en H<sup>+</sup> de l'eau et de la conductivité de l'eau liquide en fonction de la température, qu'à 150°C la concentration en protons représente les 2/3 de celle obtenue à 190°C ; par contre ils sont moins mobiles, ce qui pourrait expliquer la faible conversion de la cellulose à cette température <sup>[6]</sup>.

Figure 38 : Concentration des ions H<sup>+</sup> dans l'eau en fonction de la température (P= 25 MPa) <sup>[7]</sup>



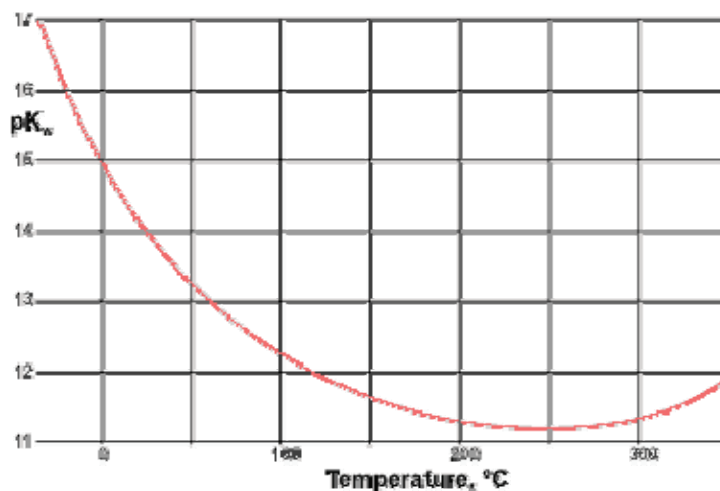
Un test conversion de la cellulose a donc été réalisé à 150°C dans une solution aqueuse acide, dans le but de simuler les concentrations en protons issus de l'autoprotolyse de l'eau à une température donnée.

L'autoprotolyse de l'eau est liée à sa constante d'équilibre appelé produit ionique de l'eau :



A 25°C, la constante d'équilibre de l'eau  $K_e$  est égale à  $10^{-14}$ , ce qui correspond à une concentration en protons de  $10^{-7}$  mol/l. La Figure 39 <sup>[7]</sup> représente la variation du p $K_e$  en fonction de la température pour des pressions inférieures à 25 MPa <sup>[8]</sup>.

Figure 39 : Variation du pK<sub>e</sub> de l'eau en fonction de la température à une pression inférieure à 25 MPa [8]



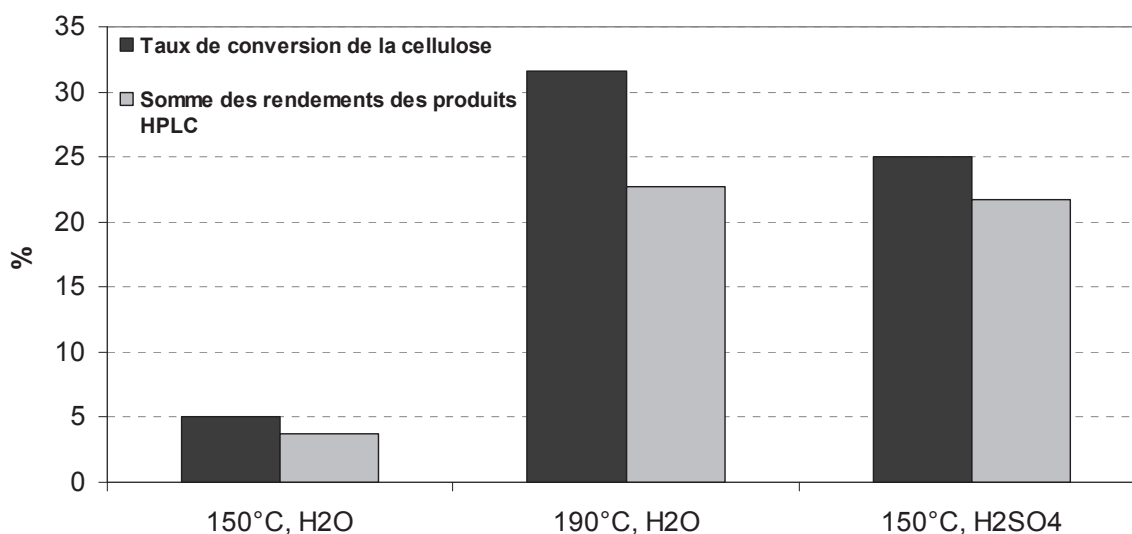
A 190°C, le K<sub>e</sub> de l'eau équivaut à 10<sup>-11.2</sup> (pK<sub>e</sub>= 11.2), d'où [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]= 10<sup>-5.6</sup>~ 2.5.10<sup>-6</sup> mol/l. Dans 65 ml, cela représente donc 1.63.10<sup>-7</sup> moles de protons.

L'acide utilisé pour simuler les protons de l'autoprotolyse de l'eau à 190°C étant l'acide sulfurique, le nombre de moles d'acide sulfurique à utiliser à 150°C est :

$$1.63.10^{-7}/2= 8.16.10^{-8} \text{ mol (pour 65 ml d'eau).}$$

La Figure 40 présente les taux de conversion obtenus à 150°C et 190°C en conditions standard (100% eau) et à 150°C en présence d'acide sulfurique.

Figure 40 : Conversion de la cellulose en conditions hydrothermales. Effet de l'ajout d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



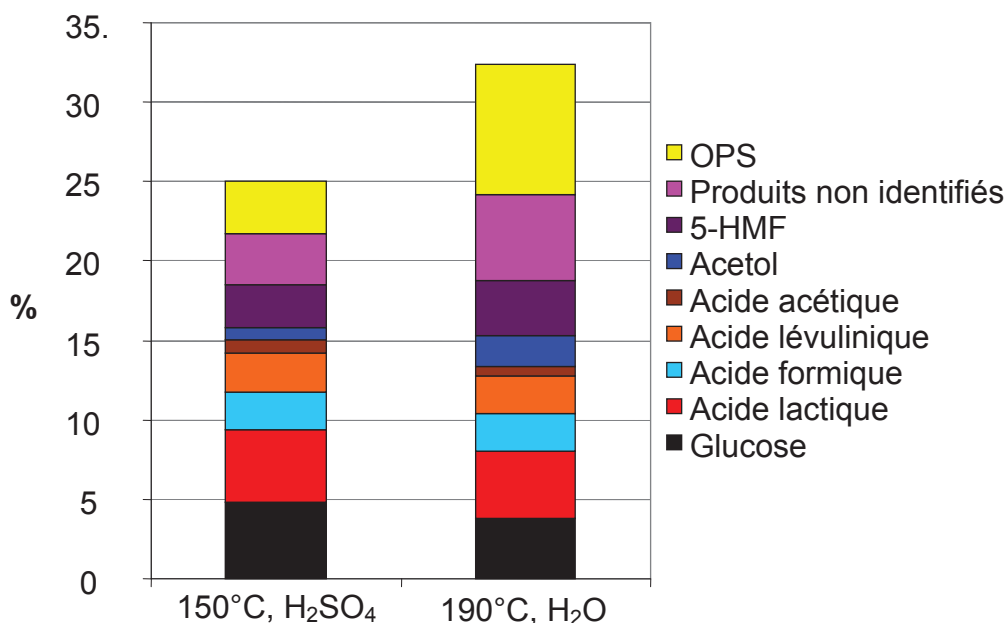
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

Dans nos conditions standard, la conversion de la cellulose atteint 32% à 190°C contre seulement 5% à 150°C. En présence d'un nombre de protons identique à celui généré par l'autoprotolyse de l'eau à 190°C mais apporté par l'acide sulfurique ( $8.16 \cdot 10^{-8}$  mol, 0.008 mg), une conversion de 25% de la cellulose est obtenue à 150°C. Cette valeur plus faible obtenue avec l'acide sulfurique peut être due à l'acidité plus faible des protons générés par  $H_2SO_4$ . Quant à la somme des rendements des produits obtenus par analyse HPLC, elle est similaire entre le test dans l'eau pure à 190°C (23%) et le test en milieu acide sulfurique dilué à 150°C (22%). Ce test visant à simuler les protons générés par l'autoprotolyse de l'eau par ajout d'acide sulfurique est donc concluant. Ce résultat permet d'expliquer le rôle des protons issus de l'autoprotolyse de l'eau sur la conversion de la cellulose

Si maintenant on observe la distribution des produits de conversion de la cellulose des deux tests (Figure 41), nous pouvons voir que les différences se jouent sur les rendements en produits non identifiés (5.5% pour le test à 190°C  $H_2O$  contre 3% pour le test à 150°C  $H_2SO_4$ ) et sur les rendements en OPS (9% pour le test à 190°C,  $H_2O$  contre 3% pour le test à 150°C,  $H_2SO_4$ ). Cependant, le rendement en OPS est calculé à partir du taux de conversion déterminé par analyse COT, celle-ci ayant une marge d'erreur relative de 2.5%. (soit  $25\% \pm 2.5$  pour le test à 150°C en présence d'acide sulfurique), ce qui modère la différence en rendement OPS entre les deux tests, et nous permet de considérer les résultats comme proches.

On peut de plus remarquer que les rendements en molécules simples sont proches entre les deux tests, en particulier ceux du glucose et de l'acide lactique (4-5% pour le glucose et l'acide lactique). Ces données confirment donc que la conversion de la cellulose microcristalline à 190°C est possible grâce aux protons générés in situ à 190°C par l'autoprotolyse de l'eau. Cette protolyse in situ est donc primordiale sur la dépolymérisation de la cellulose.

Figure 41 : Distribution des produits de conversion de la cellulose en conditions hydrothermales : influences respectives de T et de l'ajout de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à isoconcentration H<sup>+</sup>



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

#### IV. INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE DE LA CELLULOSE

La cellulose se compose de zones cristallines et de zones amorphes, celles-ci pouvant avoir des réactivités différentes. Dans le but de déterminer si la dépolymérisation de la cellulose se fait préférentiellement sur la partie amorphe, des analyses DRX ont été réalisées sur plusieurs lots d'échantillons de cellulose.

Des celluloses avec différents degrés de cristallinité ont été testées, dans le but d'étudier la relation entre conversion et cristallinité. L'influence de la taille des particules et du DP de la cellulose a aussi été étudiée.

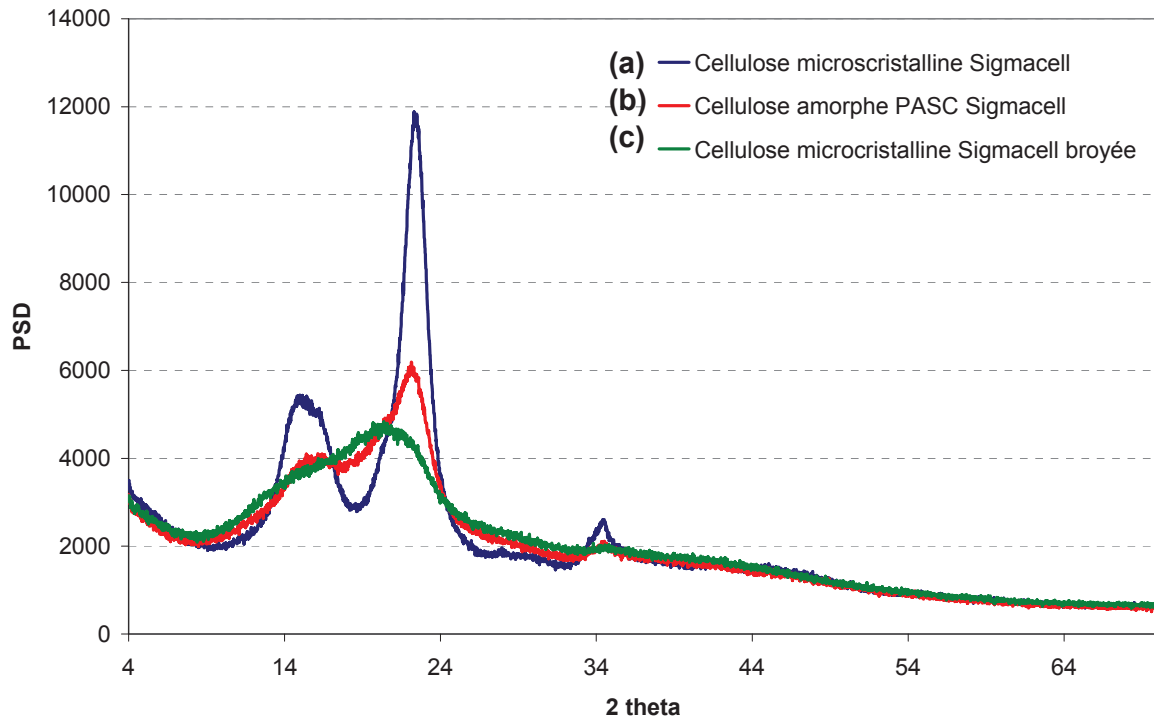
##### IV.1. Taux de cristallinité et taille des particules des celluloses testées

###### IV.1.a. Cellulose microcristalline Sigmacell

La cellulose microcristalline Sigmacell commerciale est préparée en subissant des étapes de purification de type explosion à la vapeur et hydrolyse acide. C'est pourquoi la cellulose microcristalline Sigmacell présente un taux de cristallinité très élevé de 70%. La Figure 42(a) représente le diagramme DRX de la cellulose microcristalline vierge Sigmacell,

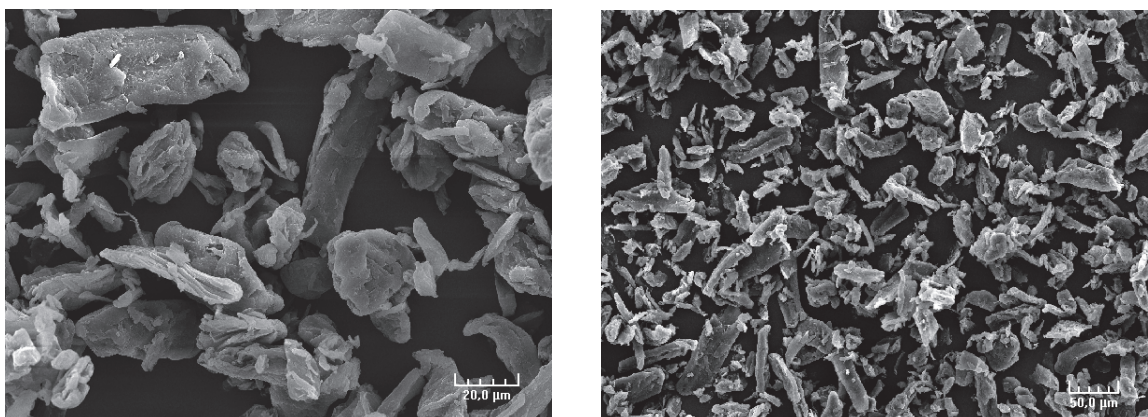
où l'on peut voir des raies de diffraction de forte intensité ( $16^\circ$  et  $22^\circ$   $2\theta$ ) témoignant d'une forte cristallinité.

Figure 42 : (a) : diagramme DRX de la cellulose microcristalline Sigmacell ; (b) : diagramme DRX de la cellulose amorphe PASC ; (c) : diagramme DRX de la cellulose microcristalline amorphe broyée



La Figure 43 présente des clichés MEB montrant les particules de la cellulose microcristalline Sigmacell, avec une taille moyenne située aux alentours de 20-30  $\mu\text{m}$ . Les particules de cellulose sont d'allure homogène, avec un aspect de surface lisse.

Figure 43 : Clichés MEB de la cellulose microcristalline Sigmacell (Echelles 20  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ )



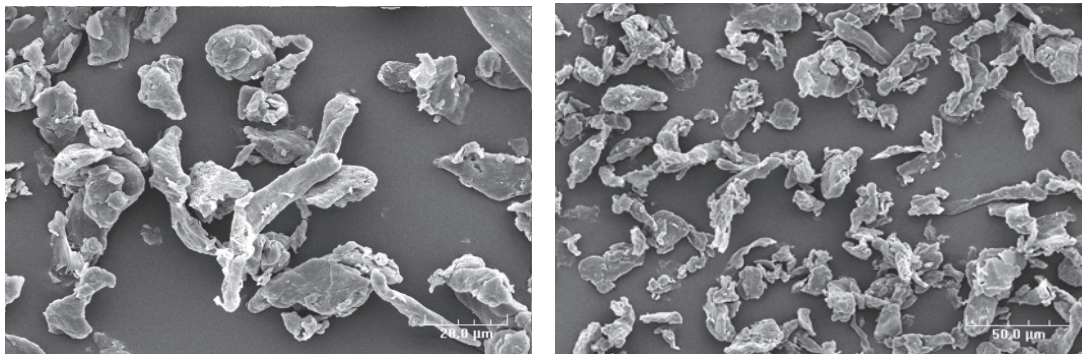
#### IV.1.b. Cellulose amorphe sous forme de fibres PASC Sigmacell

La cellulose amorphe Sigmacell commerciale ne présente pas une structure cristalline et est constituée de fibres non organisées. Le procédé utilisé pour amorphiser cette cellulose est dénommé PASC pour « phosphoric acid swollen cellulose ». Ce procédé permet de casser le réseau de liaisons hydrogène de la cellulose, mais ne modifierait en rien la structure moléculaire intrinsèque de la cellulose (DP initial conservé). Le diagramme DRX de la cellulose amorphe PASC présenté sur la Figure 42(b) montre des raies de diffraction peu intenses, en accord avec un taux de cristallinité faible, de 30%.

La cellulose amorphe PASC présente donc une cristallinité très différente de la cellulose microcristalline Sigmacell. .

En terme de taille de particules (Figure 44), la cellulose PASC se rapproche de la cellulose microcristalline Sigmacell, avec une taille moyenne de particules de 30  $\mu\text{m}$  et un aspect de surface lisse.

Figure 44 : clichés MEB de la cellulose amorphe PASC Sigmacell (Echelles 20  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ )



#### IV.1.c. Cellulose microcristalline Sigmacell prétraitée mécaniquement

Les deux celluloses commerciales Sigmacell décrites précédemment ont un taux de cristallinité différent mais une taille et une forme de particules identiques. Il a été décrit récemment dans la littérature que le prétraitement mécanique de la cellulose permettait de diminuer le taux de cristallinité de la cellulose tout en augmentant sa dépolymérisation en milieu aqueux<sup>[9-12]</sup>.

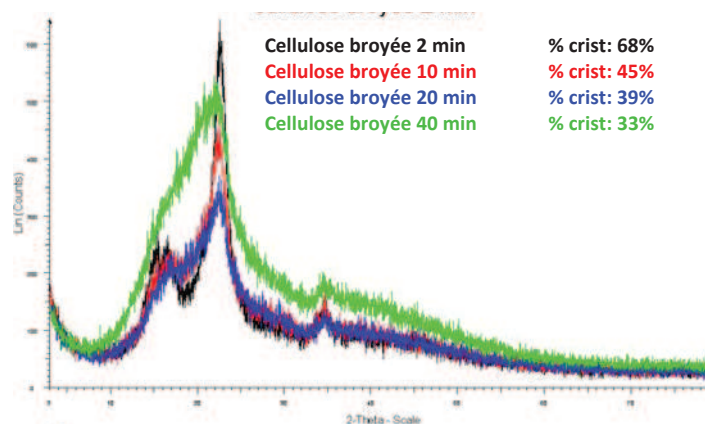
Plusieurs temps de broyage ont été évalués en vue de valider l'efficacité du prétraitement mécanique sur son amorphisation. Des temps de broyage de 2, 10, 20 et 40 minutes ont été



réalisés sur 1.5 g de cellulose dans un broyeur à boule. La diffraction des rayons X a permis de suivre l'évolution du taux de cristallinité en fonction de la durée de broyage.

La Figure 45 montre les diffractogrammes de la cellulose à chaque palier de broyage. Après un broyage de 2 minutes, on ne détecte pas de changement du taux de cristallinité par rapport à celui de la cellulose d'origine (68% déterminé à partir du diffractogramme). Le broyage mécanique entraîne une diminution du taux de cristallinité au bout de 10 minutes (45%).

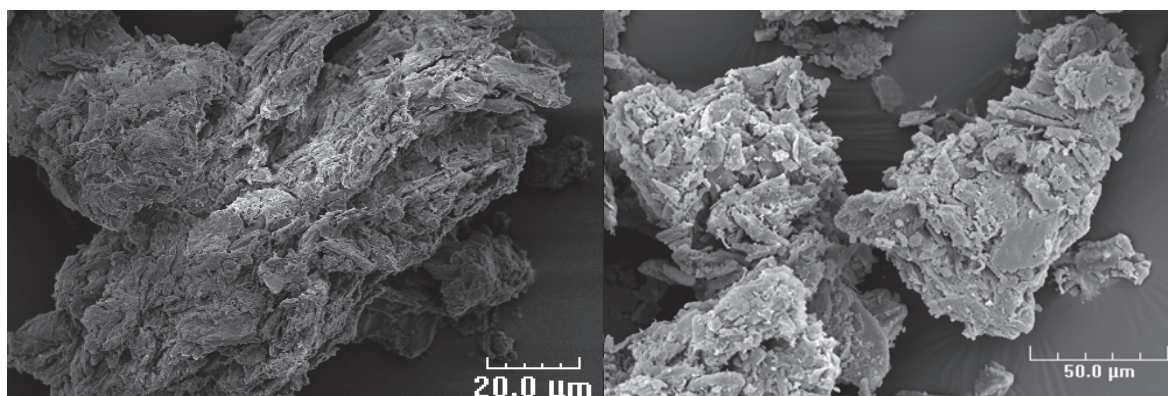
Figure 45 : Diagramme DRX de la cellulose Sigmacell à différents temps de broyage : 2 min, 10 min, 20 min et 40 min



Ainsi, un broyage mécanique de 40 minutes a pour effet de diminuer d'environ 50 % la cristallinité de la cellulose ; le taux de cristallinité passe de 68% à 33%. Le taux de cristallinité de la cellulose microcristalline broyée devient ainsi équivalent à celui de la cellulose amorphe PASC Sigmacell.

Néanmoins, le prétraitement mécanique altère aussi la morphologie des particules de la cellulose, comme le montre la Figure 46 qui présente les images MEB de la cellulose microcristalline Sigmacell broyée. L'allure générale des particules de cellulose est très différente des deux celluloses commerciales décrites précédemment. En effet, les grains de cellulose semblent s'être agrégés sous l'effet du broyage, atteignant une taille moyenne de particules de 150  $\mu\text{m}$ .

Figure 46 : Clichés MEB de la cellulose microcristalline Sigmacell broyée (Echelles 20  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ )



Le Tableau 19 présente regroupe les caractéristiques structurales des trois celluloses étudiées en termes de cristallinité et de taille moyenne des particules.

Tableau 19 : Caractéristiques physico-chimiques des celluloses étudiées

Cellulose étudiée	Cristallinité (%)	Taille moyenne des particules ( $\mu\text{m}$ )	Morphologie des particules
Microcristalline Sigmacell	70	20-30	Taille homogène, aspect lisse
PASC Sigmacell	30	30	Taille homogène, aspect lisse
Sigmacell broyée	33	150	Agrégats importants

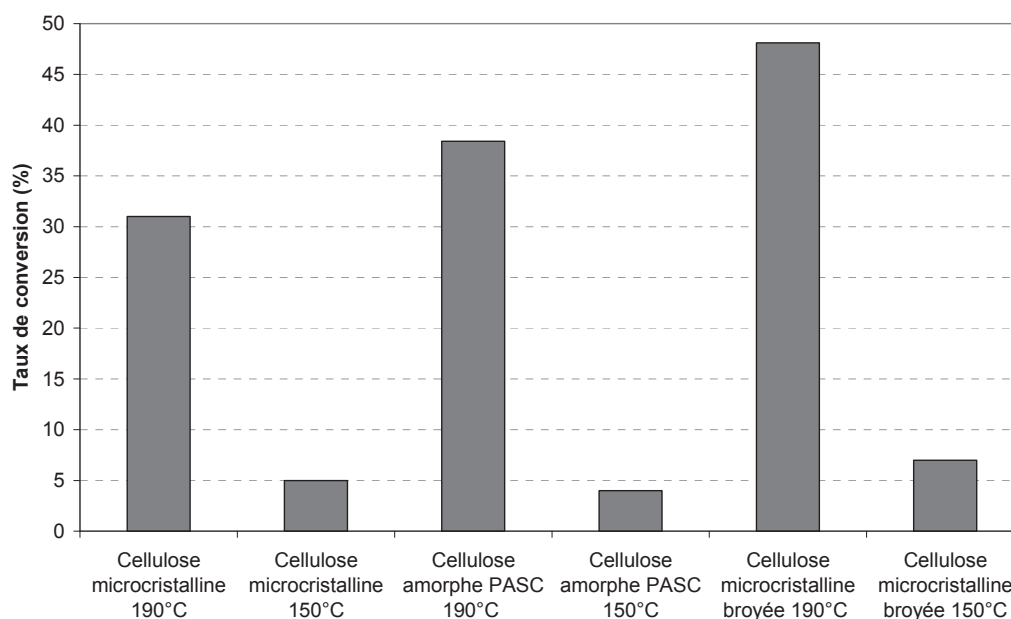
#### IV.2. Influence du broyage sur la conversion de la cellulose en condition hydrothermale

Après avoir choisi trois celluloses représentatives et caractérisées par une cristallinité et une morphologie des particules différentes, celles-ci ont été testées en conditions hydrothermales. La Figure 47 présente les résultats obtenus dans nos conditions standard de réaction.

De manière générale, les celluloses ayant un taux de cristallinité faible sont plus facilement solubilisées à 190°C, à hauteur de 38.5% pour la cellulose amorphe PASC et 48% pour la cellulose microcristalline broyée. Il semblerait donc que l'amorphisation de la cellulose facilite l'accessibilité des ponts glycosidiques aux protons issus de l'autoprotolyse de l'eau, entraînant une hausse de la conversion.

On peut noter qu'à 150°C, le broyage de la cellulose n'a que peu d'effet sur sa solubilisation en milieu aqueux.

Figure 47 : Conversion de celluloses en conditions hydrothermales : influence de la cristallinité et de la taille des particules



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

#### IV.3. Caractérisations des celluloses non converties après réaction

Le Tableau 20 regroupe les résultats des caractérisations des celluloses fraîches et des celluloses non converties après tests.

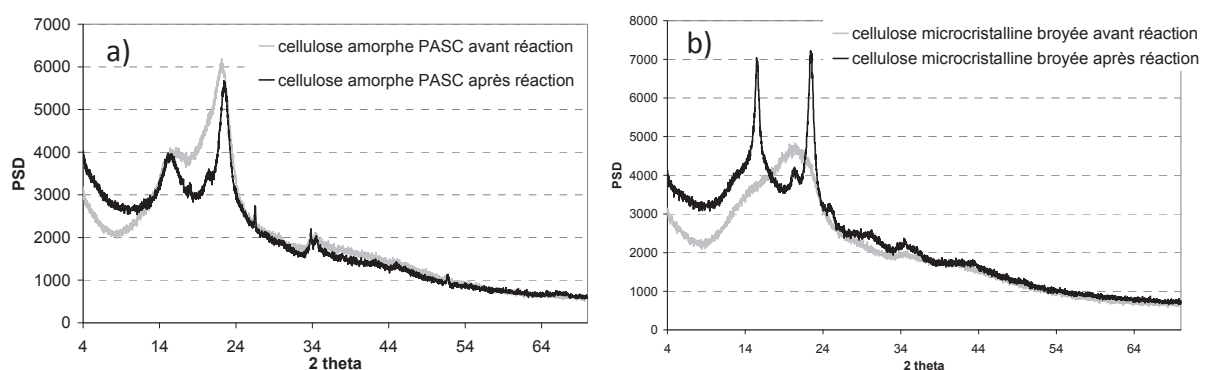
Tableau 20 : Caractéristiques physico-chimiques des celluloses étudiées avant et après conversion

Cellulose étudiée	Cristallinité (%)	Taille moyenne des particules (µm)	Morphologie des particules
Microcristalline Sigmacell fraîche	70	20-30	Taille homogène, aspect lisse
Microcristalline Sigmacell usagée	70	50	Taille homogène, aspect lisse
PASC Sigmacell fraîche	30	30	Taille homogène, aspect lisse
PASC Sigmacell usagée	↑ Attaque zones amorphes	20-50	Taille hétérogène, aspect poreux
Sigmacell broyée fraîche	33	150	Agrégats importants
Sigmacell broyée usagée	↑ Attaque zones amorphes	30	Agrégats brisés plus petits

La Figure 48 présente les diagrammes DRX de la cellulose amorphe PASC (a) et de la cellulose microcristalline broyée (b) avant et après réaction. Dans les deux cas, nous pouvons

observer l'apparition de la phase cristalline après conversion hydrothermale. Ce résultat indiquerait donc que l'hydrolyse des deux celluloses s'effectue préférentiellement sur leurs zones amorphes, préservant les zones cristallines (Figure 48). Il est à noter que les diagrammes DRX de la cellulose microcristalline Sigmacell ont aussi été réalisés avant et après réaction, mais n'ont révélé aucun changement dans le taux cristallinité. C'est donc l'amorphisation de la cellulose qui permet l'augmentation de conversion par référence à la cellulose microcristalline Sigmacell. Des études antérieures <sup>[13]</sup> ont décrit la structure des grains de cellulose comme étant composée d'un cœur cristallin et d'une couche externe amorphe. Dans le cas des deux celluloses les plus amorphes, on peut supposer que l'hydrolyse se fait facilement sur la couche externe amorphe, jusqu'à atteindre le cœur cristallin, beaucoup moins réactif. Dans le cas de la cellulose microcristalline Sigmacell, cette couche externe amorphe doit être négligeable, ce qui expliquerait que le taux de cristallinité ne change pas après conversion hydrothermale.

Figure 48 : (a) : diagrammes DRX de la cellulose amorphe PASC avant et après réaction ; (b) : diagramme DRX de la cellulose microcristalline Sigmacell broyée avant et après réaction

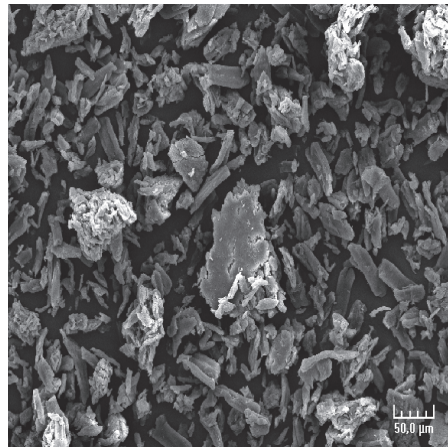


Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

Ceci est particulièrement marqué avec la cellulose microcristalline broyée, qui présente par ailleurs une morphologie des particules différente des deux autres celluloses. Le broyage mécanique de la cellulose permettrait donc non seulement d'abaisser le taux de cristallinité de la cellulose, mais aussi de fragiliser la structure de la cellulose, à travers par exemple une fragilisation du réseau de liaisons hydrogène.

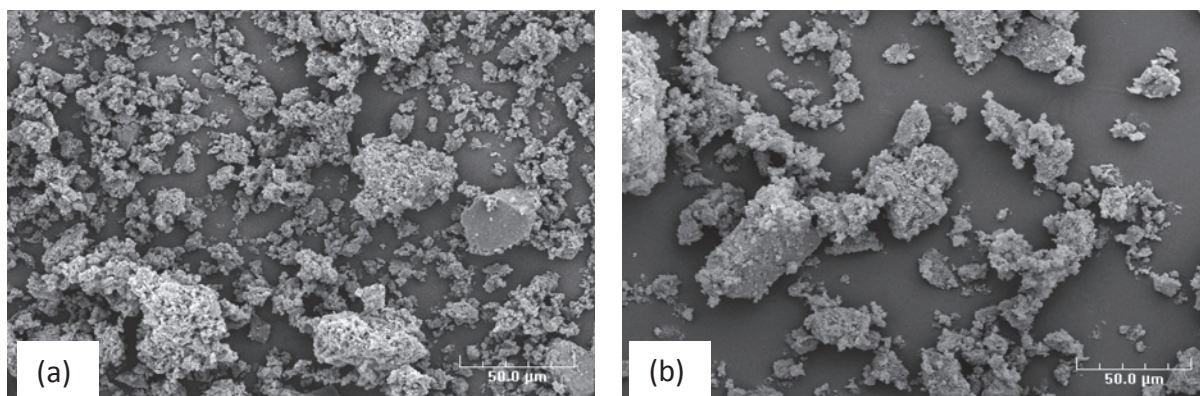
Le cliché MEB de la cellulose microcristalline résiduelle est présenté sur la Figure 49. De manière générale, les particules de cellulose sont similaires à celles de la cellulose microcristalline fraîche avec un aspect lisse en surface, sous forme de bâtonnet plus ou moins épais. Néanmoins, une augmentation de la taille des particules de 20 à 50  $\mu\text{m}$  est observée, témoignant à nouveau que la conversion hydrothermale agrège les particules (Tableau 20).

*Figure 49 : Image MEB de la cellulose résiduelle microcristalline Sigmacell (Echelle 50  $\mu\text{m}$ )*



Des clichés MEB des celluloses résiduelles amorphe PASC et microcristalline broyée après conversion hydrothermale ont aussi été obtenus (Figure 50 (a)). La cellulose amorphe PASC présentait avant réaction des particules en forme de bâtonnets, lisses en surface, ayant une taille moyenne de particules de 20-30  $\mu\text{m}$ . La Figure 50(a) montre une forte altération des particules de cellulose amorphe PASC après conversion hydrothermale. On peut en effet observer des agrégats de cellulose à l'aspect poreux, avec des tailles de particules très hétérogènes. En reliant les analyses MEB et DRX, on peut donc penser que l'aspect poreux des particules de cellulose amorphe serait relié à une hydrolyse préférentielle des zones amorphes superficielles (Tableau 20).

Figure 50 : (a) : Cliché MEB de la cellulose PASC résiduelle après 24h, 190°C ; (b) : Cliché MEB de la cellulose microcristalline Sigmacell broyée après 24h, 190°C (Echelle 50 µm).



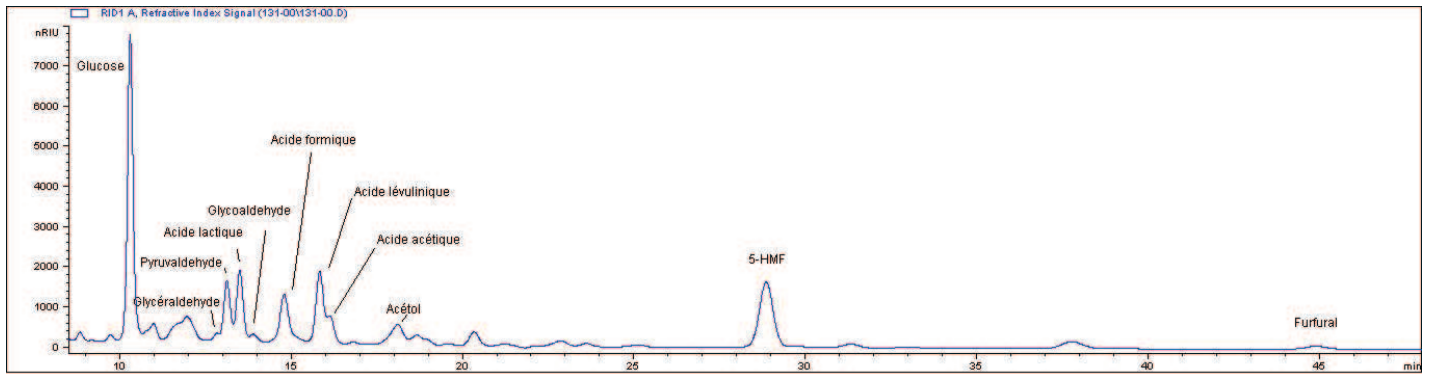
Concernant la cellulose microcristalline broyée, la Figure 50(b) montre des formes de particules proches de celles issues de la cellulose amorphe PASC, avec une taille moyenne de 30µm. Néanmoins, les particules de cellulose microcristalline broyée avant réaction se présentaient sous la forme d'agrégats de l'ordre de 150 µm (Tableau 20). La conversion hydrothermale de la cellulose microcristalline broyée semble donc avoir brisé les agrégats de cellulose, tout en attaquant préférentiellement les zones amorphes de la cellulose. La cellulose microcristalline broyée a donc un comportement tout à fait différent de la cellulose microcristalline non broyée, qui a plutôt tendance à former des agrégats d'aspect lisse après conversion hydrothermale.

## V. DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CONVERSION NON CATALYTIQUE DE LA CELLULOSE

### V.1. Identification des produits simples de réaction : sucres simples, acides carboxyliques, polyols et dérivés furaniques

La conversion non catalytique de la cellulose microcristalline Sigmacell à 190°C conduit à un taux de conversion de 33%. Cette valeur étant obtenue à partir d'une analyse COT, la composition des produits de réaction est déterminée par analyses HPLC et GC-MS. La Figure 51 présente un chromatogramme type obtenu lors de la conversion non catalytique de la cellulose. Ce chromatogramme révèle un milieu réactionnel complexe, avec la présence de plus de 34 composés, en plus ou moins grande quantité.

Figure 51 : Chromatogramme HPLC des produits de la conversion non catalytique de la cellulose microcristalline

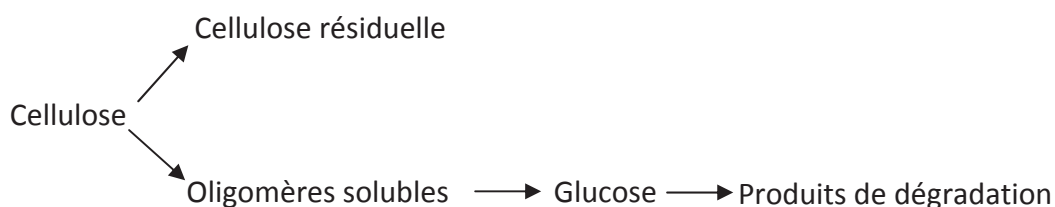


Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

Par étalonnage externe et en s'appuyant sur les mécanismes de conversion hydrothermale proposés dans la littérature, certains produits ont été facilement identifiés et quantifiés, tels que le glucose, le fructose, le 5-HMF, l'acide formique et l'acide lévulinique.

Dans le but d'identifier les produits inconnus, des analyses GC-MS ont été réalisées sur la phase liquide issue de la conversion de la cellulose. La bibliothèque de spectres de masse disponible a permis d'identifier certains composés tel que l'acétol, l'acide lactique ou encore la 2,5-hexanedione. Aussi, en se référant aux mécanismes de conversion de la cellulose en milieu eau subcritique, d'autres produits ont été identifiés, ces produits étant des intermédiaires clés (Figure 53) de la transformation du glucose dans ces conditions réactionnelles<sup>[14]</sup>. Plusieurs types de réaction conduisent à la transformation du glucose, tels que des réactions d'isomérisation (fructose), de tautomérisation, d'hydratation/déshydratation ou encore de cyclisation<sup>[15-17]</sup>.

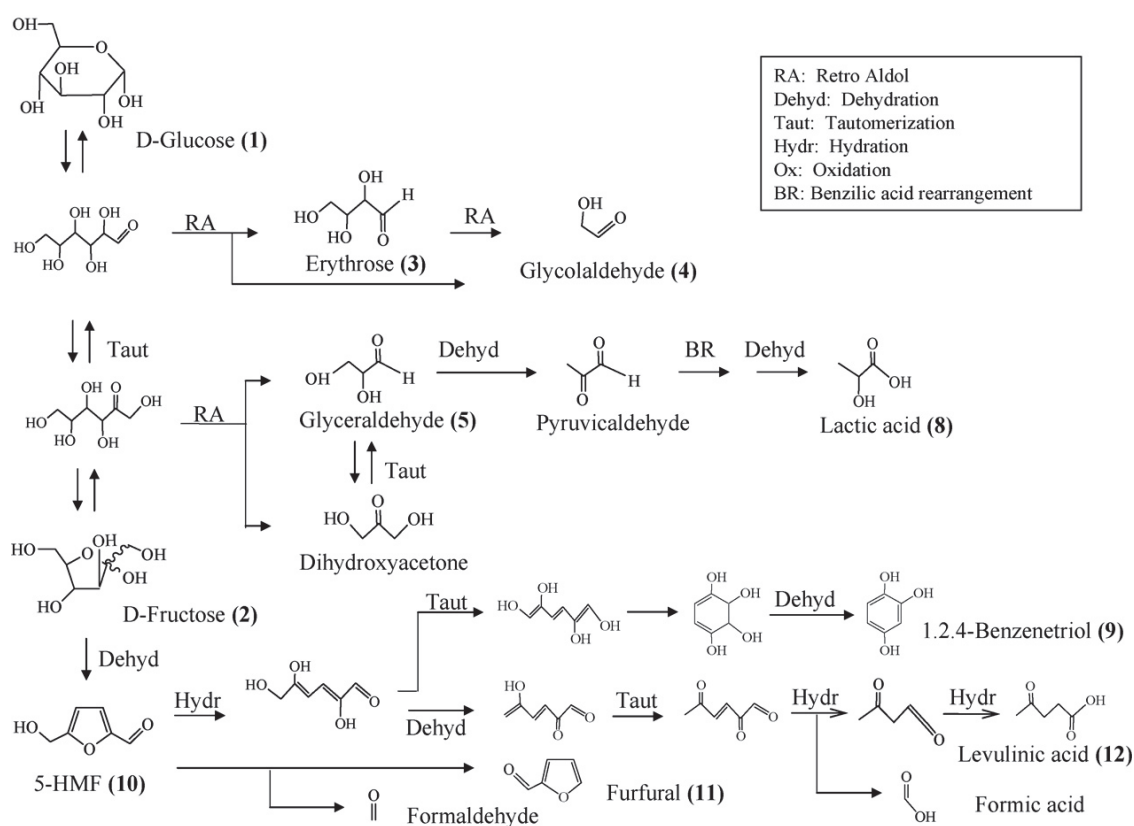
Figure 52 : Conversion par catalyse acide de la cellulose selon l'étude de Mok et Antal<sup>[18,19]</sup>



On peut donc penser suivant le modèle de Mok et Antal<sup>[18,19]</sup> (Figure 52), que dans nos conditions opératoires (eau à 190°C, 24h), la cellulose est d'abord lentement dépolymérisée

en oligomères solubles, puis ceux-ci sont ensuite hydrolysés en glucose. Le glucose est ensuite rapidement dégradé suivant diverses réactions de transformation.

Figure 53 : Mécanisme de conversion du glucose en milieu eau subcritique [14]

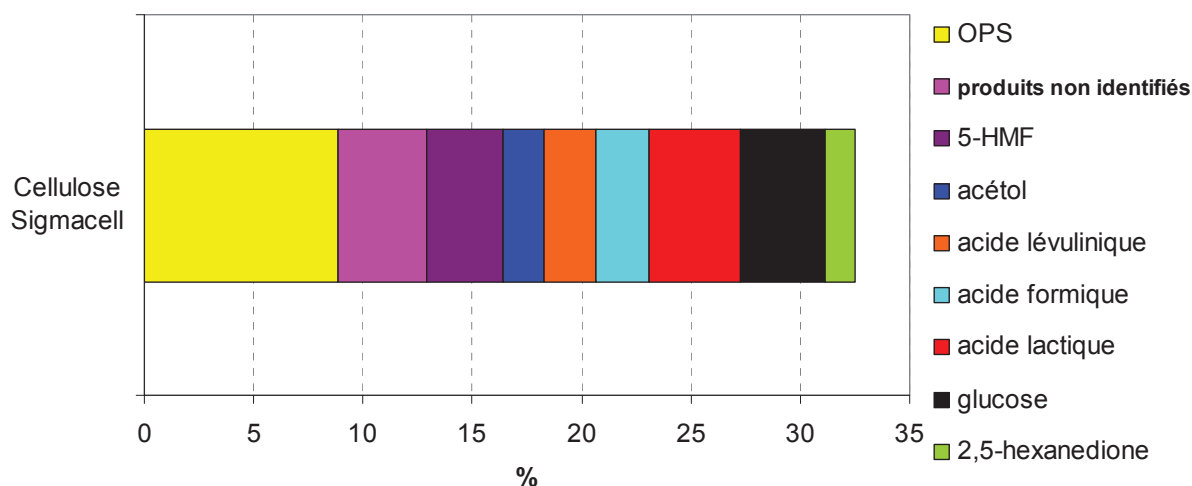


La Figure 54 présente la distribution des produits de réaction de la conversion non catalytique de la cellulose que nous avons obtenue après 24h de réaction. La conversion non catalytique de la cellulose conduit à une gamme large de produits, sans sélectivité marquée. Des rendements de l'ordre de 4% en glucose et en acide lactique ont été atteints, avec une proportion de 9% d'oligosaccharides et polymères solubles. Ainsi, la génération de protons in situ dans le milieu permet de dépolymériser partiellement la cellulose, créant une réserve d'oligosaccharides dans le milieu. Une partie de ces oligosaccharides est ensuite transformée en glucose, lui-même sujet à des transformations pouvant conduire à l'acide lactique.



Néanmoins, sans ajout de catalyseur dans le milieu, la transformation de la cellulose se révèle peu sélective en molécules valorisables dans nos conditions de réaction (190°C, 5 MPa He, 1.6 g cellulose, 65 ml d'eau).

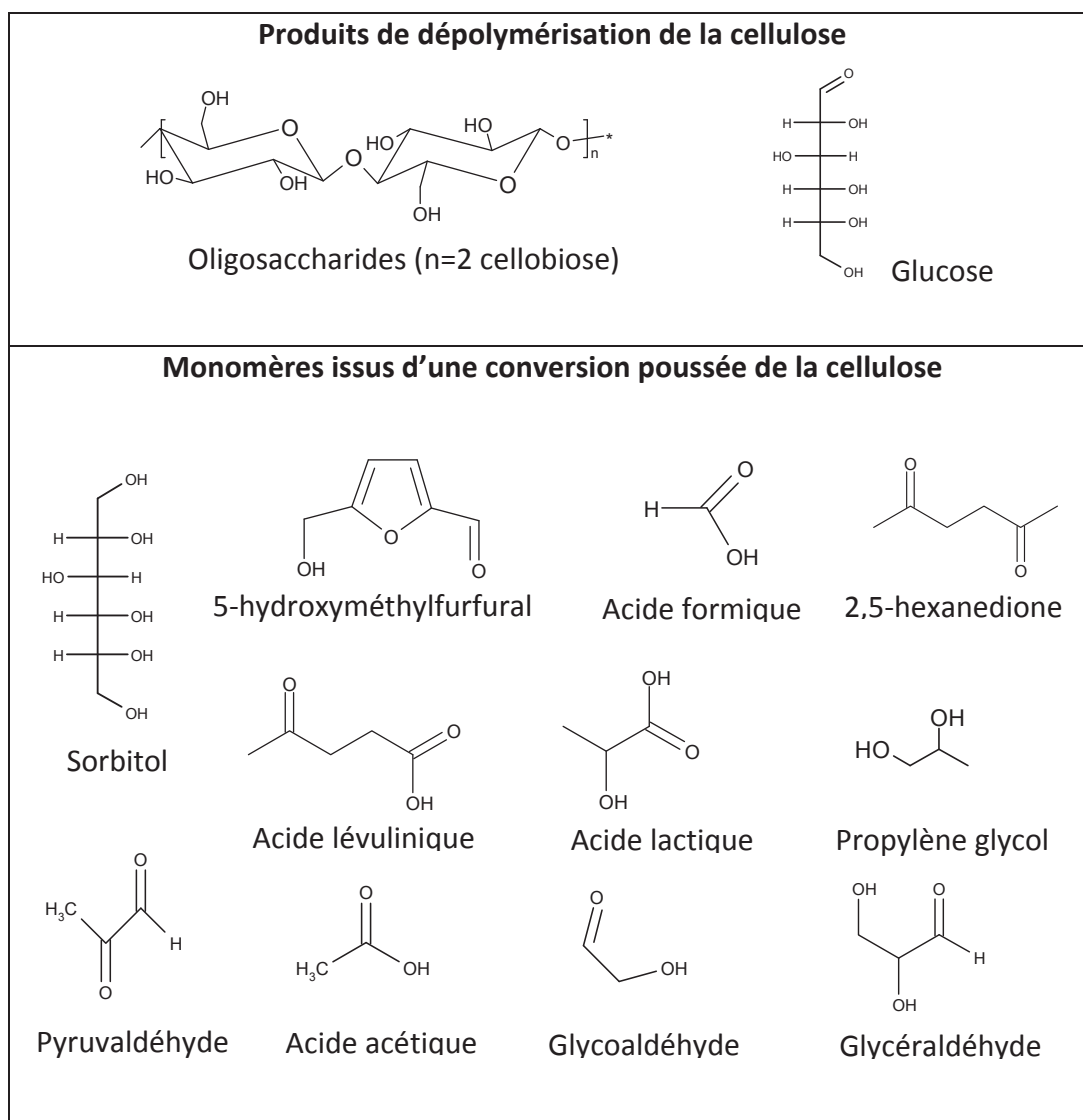
Figure 54 : Distribution des produits de conversion non catalytique de la cellulose



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

Ainsi, une gamme très variée de produits est issue de la dépolymérisation de la cellulose puis de la transformation des monomères primaires tels que le glucose. Les principaux produits identifiés sont représentés dans la Figure 55 avec leur structure chimique. Cette gamme de produits traduit un mécanisme complexe de conversion de la cellulose, avec dans un premier temps la dépolymérisation de la cellulose en oligosaccharides et glucose, suivi d'une transformation du glucose en produits intermédiaires dont certains à fort potentiel comme l'acide lactique par exemple.

Figure 55 : Produits identifiés issus de la conversion de la cellulose

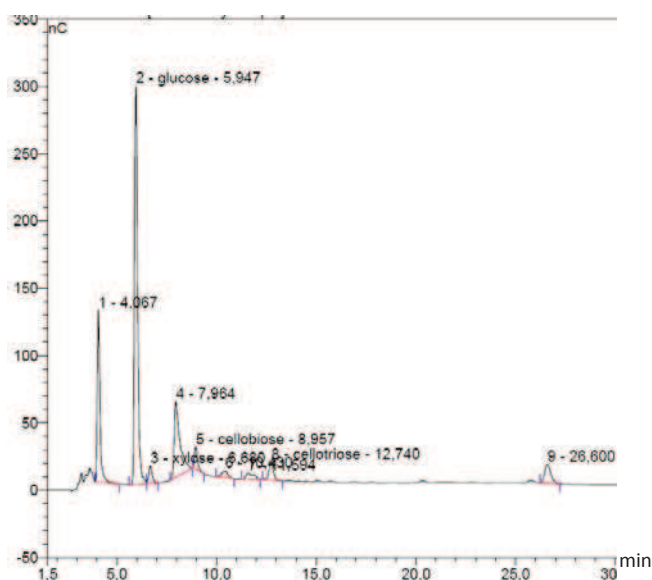


## V.2. Identification des oligosaccharides et des polymères solubles

L'analyse HPLC de la phase liquide permet une quantification des monomères et molécules simples, et permet de plus d'accéder à la quantité des oligosaccharides et polymères solubles (OPS). En effet, la teneur en OPS est calculée en soustrayant le taux de conversion de la cellulose à la somme des rendements (%) en produits identifiés par HPLC. Néanmoins, aucune information sur la structure chimique de ces OPS n'est accessible par cette méthode. Une distinction entre les oligosaccharides, issus de la dépolymérisation partielle de la cellulose et les polymères, issus de la recombinaison de produits de transformation du glucose pourrait apporter des informations essentielles sur la réactivité et le mécanisme de conversion de la cellulose.

Des analyses par chromatographie ionique et par ESI-ToF ont donc été réalisées. La chromatographie ionique permet en effet de détecter sélectivement les composés comportant des unités sucre. La Figure 56 présente un chromatogramme type obtenu sur la phase liquide de la conversion non catalytique de la cellulose. Le temps d'élution étant directement proportionnel à la taille du composé, les monomères sont détectés en début d'analyse, et plus le DP est important, plus le composé sera élué en fin d'analyse (DP limite de la chromatographie ionique=30). Le pic majoritaire à 5.9 min correspond au glucose, ce qui est en adéquation avec les résultats HPLC. En début d'analyse, nous pouvons distinguer aussi deux autres composés majoritaires qui sortent à 4.0 et 7.9 min, pouvant correspondre respectivement à l'arabinose et à un dimère du glucose (gentiobiose ou isomaltose). Concernant les oligosaccharides, nous pouvons observer la présence de la cellobiose, déjà identifiée et quantifiée en HPLC, et de la cellotriose (12.7 min). On peut de plus observer la présence d'un composé à 26 minutes, soit à un temps de rétention bien supérieur à celui du cellotétraose (15.7 min). On peut donc penser que ce composé corresponde à un oligosaccharide de DP supérieur ou égal à 5.

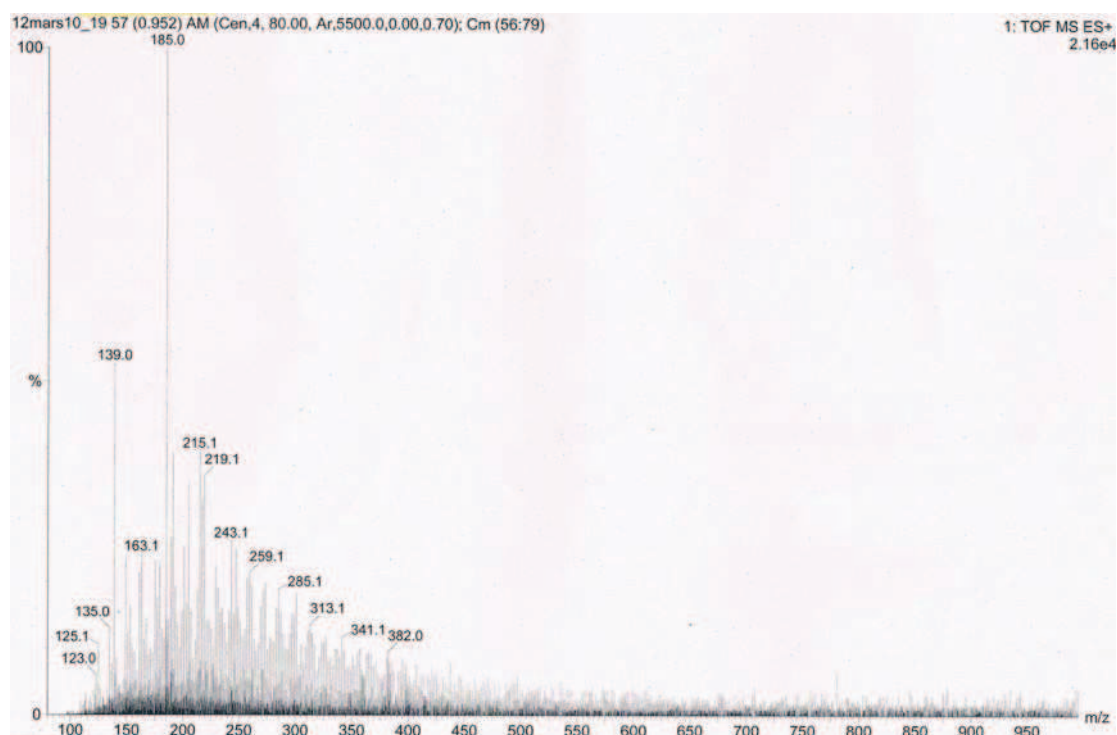
Figure 56 : Chromatogramme de la phase liquide issue de la conversion non catalytique de la cellulose (Conditions chromatographie ionique : 100 mmol/l constant NaOH, 20 à 225 mmol/l NaOAc sur 30 minutes)



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

Pour avoir un aperçu de la gamme de masse des composés présents en phase liquide, une analyse ESI-ToF a été réalisée par le SCA. La Figure 57 révèle la présence d'une gamme étendue de produits de réaction, allant de 100 à 1000 g/mol, avec une prédominance des composés entre 123 et 382 g/mol. La conversion non catalytique de la cellulose conduit à un ensemble de produits très complexe, contenant aussi des polymères solubles (masse molaire > 200 g/mol). Néanmoins, il n'a pas été possible de définir la structure chimique précise de ces polymères solubles, étant donné la variété des dérivés du glucose pouvant se recombinaison, en premier lieu les dérivés furaniques.

Figure 57 : Distribution en masse des produits de conversion en phase liquide par analyse ESI-ToF



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose, 65 ml solvant réactionnel, 5 MPa He, 190°C, 24h

## VI. CONCLUSION

La réactivité non catalytique de la cellulose en condition hydrothermale a été étudiée à partir de celluloses commerciales ayant des propriétés cristallines différentes. L'étude réalisée a permis de mettre en évidence le rôle du milieu aqueux sur la dépolymérisation de la cellulose. En effet, une dépolymérisation de la cellulose microcristalline Sigmacell à hauteur de 32% a été observée en condition hydrothermale à 190°C (24h de réaction). L'apport d'une « catalyse homogène », initiée par les protons issus de l'autoprotolyse de

l'eau à 190°C permet une conversion importante de la cellulose en absence de catalyseur extérieur. Néanmoins le matériau cellulosique se révèle être particulièrement sensible en condition hydrothermale. Un phénomène d'agrégation des particules de cellulose est observé à 190°C dès 24h de réaction, menant à un palier de conversion de 60% au bout de 100h de réaction. Ce phénomène d'agrégation semble pouvoir être diminué en travaillant à partir de cellulose avec un taux de cristallinité inférieur (cellulose amorphe, cellulose microcristalline préalablement broyée). Le prétraitement mécanique de la cellulose microcristalline Sigmacell conduit en effet à une nette augmentation de la conversion de la cellulose. La diminution du taux de cristallinité permet probablement d'augmenter l'accessibilité des ponts glycosidiques à l'hydrolyse des protons issus du milieu aqueux. Néanmoins, le prétraitement par broyage mécanique n'a pas été retenu dans la suite de l'étude, ne représentant pas une solution viable à l'échelle industrielle et se révélant inconstant d'un lot de cellulose à un autre.

La cellulose microcristalline Sigmacell non prétraitée a donc été la matière première utilisée pour la suite de l'étude.

L'autre volet de ce chapitre était d'identifier et de quantifier au mieux les produits issus de la conversion non catalytique de la cellulose en conditions hydrothermales à 190°C. Contrairement aux études publiées dans la littérature, le mécanisme réactionnel de conversion non catalytique de la cellulose s'est révélé très complexe, avec une large gamme de produits de conversion. Des méthodes analytiques croisées (HPLC, GC-MS, chromatographie ionique) ont été développées pour identifier et quantifier les produits majoritaires de conversion. Il s'est de plus avéré que les produits classiques de conversion de la cellulose en condition hydrothermale connus dans la littérature (glucose, 5-HMF, acides lévulinique et formique) sont des produits minoritaires de conversion dans nos conditions opératoires.

La majorité des produits de conversion correspond à des acides organiques et des OPS, témoignant ainsi de réactions de transformation successives dans le milieu aqueux. Aucune sélectivité particulière n'est observée lors de la conversion non catalytique de la cellulose.

Le chapitre suivant traitera de l'apport d'une catalyse acide hétérogène sur la réactivité de la cellulose en condition hydrothermale et sur la distribution des produits de conversion.

## VII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.E. Himmel, *Biomass recalcitrance. Deconstructing the Plant Cell Wall for Bioenergy*, Blackwell Publishing Ltd, 2009.
- [2] M. Möller, P. Nilges, F. Harnisch, U. Schröder, *ChemSusChem* 4 (2011) 566-579.
- [3] M. Bicker, S. Endres, L. Ott, H. Vogel, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 239 (2005) 151-157.
- [4] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7636-7639.
- [5] V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green Chem.* (2009) 2052-2060.
- [6] J. Han, X. Zhou, H. Liu, *J. Power Sources* 161 (2006) 1420-1427.
- [7] M. Chaplin, *Water Structure and Science*, in: <http://www.lsbu.ac.uk/water/ionis.html> (Ed.), 2009.
- [8] H. Ohtaki, *J. Mol. Liq.* 103-104 (2003) 3-13.
- [9] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* 10 (2008) 1033-1037.
- [10] H. Kobayashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *ChemSusChem* 3 (2010) 440-443.
- [11] S. Van de Vyver, L. Peng, J. Geboers, H. Schepers, F. de Clippel, C.J. Gommès, B. Goderis, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *Green Chem.* 12 (2010) 1560-1563.
- [12] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, K. de Blochouse, P. Jacobs, B. Sels, *Chem. Commun.* 46 (2010) 3577-3579.
- [13] H. Zhao, J.H. Kwak, Z.C. Zhang, H.M. Brown, B.W. Arey, J.E. Holladay, *Carbohydr. Polym.* 68 (2007) 235-241.
- [14] T.M. Aida, K. Tajima, M. Watanabe, Y. Saito, K. Kuroda, T. Nonaka, H. Hattori, R.L. Smith Jr, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 110-119.
- [15] M.J. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, G.N. Richards, *Carbohydr. Res.* 217 (1991) 71-85.
- [16] M.J. Antal, W.S.L. Mok, G.N. Richards, *Carbohydr. Res.* 199 (1990) 91-109.
- [17] W.S. Mok, M.J. Antal, G. Varhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 94-100.
- [18] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* 106 (2006) 4044-4098.

## **D. CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE ACIDE HETEROGENE**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>111</b>
<b>II. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACIDES DES CATALYSEURS .....</b>	<b>111</b>
II.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS .....	111
II.2. PROPRIETES ACIDES DES CATALYSEURS .....	112
<b>III. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN CONDITION HYDROTHERMALE EN PRESENCE DE CATALYSEURS SOLIDES ACIDES : .....</b>	<b>115</b>
III.1. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ACIDITE SUR LA CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	115
III.2. ETUDE DE LA STABILITE HYDROTHERMALE DES CATALYSEURS .....	121
<i>III.2.a. Recherche d'une lixiviation éventuelle et tests de recyclage .....</i>	<i>121</i>
<i>III.2.b. Structure cristalline des catalyseurs après réaction .....</i>	<i>123</i>
I.1. ANALYSES DES CELLULOSES RESIDUELLES APRES CATALYSE ACIDE .....	125
III.3. ANALYSES DES OLIGOMERES ET POLYMERES SOLUBLES .....	127
<b>IV. ETUDE APPROFONDIE DES CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS .....</b>	<b>135</b>
IV.1. INFLUENCE DE COMPOSITION DU CIEL GAZEUX DE L'AUTOCLAVE SUR LES PERFORMANCES CATALYTIQUES DE ZrW .....	135
IV.2. INFLUENCE DU RAPPORT CELLULOSE/CATALYSEUR ALW .....	141
I.2. INFLUENCE DE LA TENEUR EN TUNGSTENE DU CATALYSEUR ALW .....	142
I.3. INFLUENCE DE LA NATURE CRISTALLINE DE LA CELLULOSE .....	143
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>144</b>
<b>VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>145</b>

## I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'importance de l'autoprotolyse de l'eau sur la conversion de la cellulose. La génération de protons in situ dans le milieu, qui s'apparente à une catalyse acide homogène, permet une dissolution de 32% de la cellulose à 190°C après 24 heures. Le chapitre présent discutera de l'influence que peut avoir une catalyse hétérogène acide sur la conversion de la cellulose dans les mêmes conditions.

L'acidité d'un matériau se caractérise par la nature des sites acides, ainsi que par leur force et leur nombre. Des catalyseurs de l'étude ont donc été sélectionnés de façon à disposer d'une gamme large d'acidité en termes de nature de sites en premier lieu. Trois catégories de catalyseurs ont été étudiées : des catalyseurs majoritairement acides de Brønsted, des catalyseurs majoritairement acides de Lewis et enfin des catalyseurs avec une acidité mixte Brønsted et Lewis. Les catalyseurs retenus possédant très majoritairement une acidité de Lewis sont des oxydes modifiés (zircone sulfatée, zircone tungstée, alumine tungstée, alumine modifiée par de l'étain), un sel mixte de césium et d'étain de l'acide 12-tungstophosphorique ( $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) ainsi qu'une zéolithe (H-USY Si/Al=16). Concernant l'apport de l'acidité de Brønsted, plusieurs types de catalyseurs ont été testés : un sel de césium de l'acide 12-tungstophosphorique ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) et un charbon sulfoné (C-SO<sub>3</sub>H). Les propriétés acides des catalyseurs ont été contrôlées par adsorption d'ammoniac et de pyridine suivie par ATG ou par spectrométrie infrarouge, dans le but de corrélérer les propriétés acides des catalyseurs avec les performances catalytiques.

La stabilité hydrothermale des catalyseurs a aussi été étudiée, et des tests de recyclage sur les catalyseurs les plus performants ont été réalisés.

## II. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET ACIDES DES CATALYSEURS

### II.1. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs

Dans le but de valider les préparations des catalyseurs acides, des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur l'ensemble des catalyseurs acides testés. Les résultats d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote, de DRX et d'analyses élémentaires sont répertoriés dans le Tableau 21. L'acide de Brønsted C-SO<sub>3</sub>H présente une surface BET de 523 m<sup>2</sup>/g, soit la plus importante de l'ensemble des catalyseurs testés après la zéolithe H-USY, ayant une surface spécifique de 735 m<sup>2</sup>/g. Les sels de césium de l'acide 12-



tungstophosphorique  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  présentent des surfaces de 105 et 121  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivement. Les zircons modifiées ZrS et ZrW ont des surfaces spécifiques du même ordre de grandeur, soit respectivement 106  $\text{m}^2/\text{g}$  et 118  $\text{m}^2/\text{g}$ . De plus importantes surfaces spécifiques sont obtenues avec les alumines modifiées AlW et AlSn, avec respectivement 294  $\text{m}^2/\text{g}$  (AlW à 18.8 % de W) et 190  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## II.2. Propriétés acides des catalyseurs

Le nombre total de sites acides (Tableau 21) de l'ensemble des catalyseurs a été quantifié par adsorption d'ammoniac à 80°C suivie par ATG. La densité de sites acides de chaque catalyseur, exprimée en mole de sites acides par  $\text{m}^2$  donne le classement suivant :  $\text{AlSn} > \text{ZrS} > \text{C-SO}_3\text{H} > \text{AlW} > \text{Cs}_2\text{SnPW}_{12}\text{O}_{40} > \text{ZrW} > \text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H-USY}$ . L'alumine modifiée par l'étain, la zircone sulfatée, le carbone sulfoné et l'alumine tungstée présentent toutes les trois la plus forte densité de sites acides.

Ainsi, une gamme de densité de sites acides de 0,3 à 5,1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  est obtenue avec l'ensemble des catalyseurs, ce qui pourra permettre de voir l'impact de cette densité sur la réaction de conversion de la cellulose.

La nature des sites acides a de même été identifiée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infra rouge, dans le but de quantifier le rapport sites de Brønsted/sites de Lewis de chaque catalyseur étudié ; les résultats sont présentés dans le Tableau 21. On peut donc distinguer trois gammes de catalyseurs. En premier lieu, des catalyseurs qui présentent exclusivement une acidité de Brønsted : C-SO<sub>3</sub>H et  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Le sel de césium de l'acide phosphotungstique  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , qui contient plus de 70% pds de tungstène est un acide fort, ne possédant aucune acidité de Lewis. En effet, l'acide phosphotungstique se présente sous la forme d'un cluster ayant une structure de Keggin où les atomes de tungstène se trouvent dans une symétrie octaédrique, sans aucune lacune électronique.

La deuxième catégorie représente des acides mixtes, possédant à la fois une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis : zéolithe H-USY,  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  et ZrS. Enfin, la dernière famille de catalyseurs correspond à des solides ayant très majoritairement une acidité de Lewis : ZrW, AlW et AlSn. En effet, contrairement au catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , les espèces tungstène présentes dans ZrW et AlW sont très dispersées, se trouvent dans une symétrie plus faible, tétraгонаle, avec la présence des lacunes électroniques.

Tableau 21 : Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs acides étudiés

Catalyseur acide	Composition (rapport molaire ou % pds)	S BET (m <sup>2</sup> /g)	D moyen pores (nm)	Nombre de sites acides (μmol/g)	Densité de sites acides (μmol/m <sup>2</sup> )	% sites acides de Lewis	% sites acides de Bronsted
C-SO <sub>3</sub> H	S : 3.4	523 μporeux : 356	2.2	1709	3.26	0	100
Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	W/Cs : 4.8	105	4.5	130	1.2	0	100
Cs <sub>2</sub> Sn <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	W/Cs : 5.9	121	4.9	331	2.7	72	28
Zéolithe H-USY	Si/Al : 16	735	2.8	216	0.3	70	30
ZrS	S : 2.2 ZrO <sub>2</sub> tétragonale	106	6	495	4.7	58	42
ZrW	W : 11.8 ZrO <sub>2</sub> tétragonale	118	5.6	219	1.9	78	33
AlW	W : 18.8	294		652	3.1	100	0
	W : 10	210	9.5	528	3.2	100	0
	W : 5	163	6.5	747	2.5	100	0
AlSn	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gamma Sn : 15	190	7.6	969	5.1	100	0

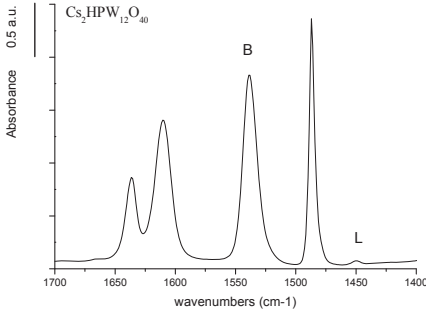
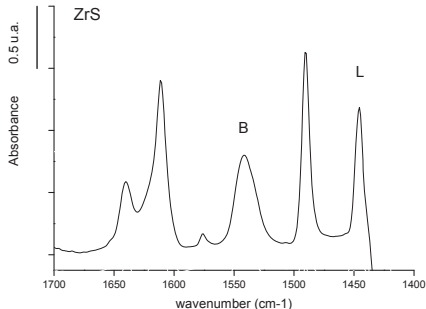
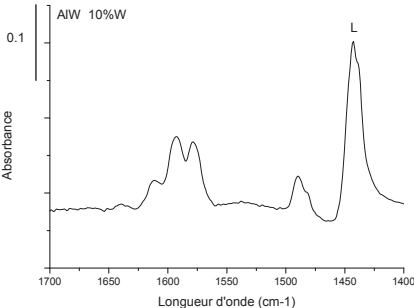
Le Tableau 22 présente des exemples de spectres infrarouge obtenus après adsorption de pyridine pour les 3 familles de solides acides sélectionnés. La pyridine est une molécule sonde idéale pour identifier la nature des sites acides d'un catalyseur, puisque les espèces formées selon le type d'acidité possèdent des bandes de vibration bien spécifiques. L'interaction de la pyridine avec des sites acides de Brønsted forme un ion pyridinium ( $\text{PyH}^+$ ), alors que l'interaction de la pyridine avec des sites acides de Lewis conduit à une pyridine coordonnée ( $\text{PyL}$ ) sur le site acide.

On peut donc observer pour le catalyseur acide de Brønsted  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  une bande intense à  $1545\text{ cm}^{-1}$  représentative de l'espèce pyridinium  $\text{PyH}^+$  et une très faible vibration à  $1450\text{ cm}^{-1}$  représentant l'espèce  $\text{PyL}$ , soit la pyridine coordonnée sur un site acide de Lewis. La proportion des sites acides de Brønsted est maximale, 100%.

Le spectre infrarouge du catalyseur acide de Lewis AIW présente quant à lui une bande intense à  $1450\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des pyridine coordonnée sur les sites de Lewis, et ne montre aucune bande due aux espèces pyridinium, témoignant ainsi d'une acidité de Brønsted quasi nulle. La proportion des sites acides de Lewis est donc de 100%.

Concernant le catalyseur avec une acidité mixte ZrS, nous pouvons observer la présence des deux bandes d'adsorption relatives aux espèces ions pyridinium ( $1545\text{ cm}^{-1}$ ) et aux espèces pyridines coordonnées sur les sites acides de Lewis ( $1450\text{ cm}^{-1}$ ). La proportion en sites acides de Lewis est de 58% contre 42% en sites acides de Brønsted (la quantification est faite selon la méthodologie décrite par Emeis *et al*<sup>[1]</sup>).

Tableau 22 : Spectres infrarouges typiques de catalyseurs étudiés après adsorption de pyridine

Nature de l'acidité	Spectre IR obtenu après adsorption de pyridine à température ambiante suivie d'une désorption à 150°C pendant une heure
Catalyseur majoritairement acide de Brønsted : $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	 <p>The IR spectrum for <math>\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}</math> shows absorbance versus wavenumbers (cm<sup>-1</sup>) from 1700 to 1400. Two peaks are labeled: 'B' at approximately 1540 cm<sup>-1</sup> and 'L' at approximately 1450 cm<sup>-1</sup>. The y-axis is labeled 'Absorbance 0.5 a.u.'.</p>
Catalyseur mixte acide de Brønsted et acide de Lewis : ZrS	 <p>The IR spectrum for ZrS shows absorbance versus wavenumber (cm<sup>-1</sup>) from 1700 to 1400. Two peaks are labeled: 'B' at approximately 1540 cm<sup>-1</sup> and 'L' at approximately 1450 cm<sup>-1</sup>. The y-axis is labeled 'Absorbance 0.5 u.a.'.</p>
Catalyseur majoritairement acide de Lewis : AIW à 10%pds W	 <p>The IR spectrum for AIW 10%W shows absorbance versus Longueur d'onde (cm<sup>-1</sup>) from 1700 to 1400. A single prominent peak is labeled 'L' at approximately 1450 cm<sup>-1</sup>. The y-axis is labeled 'Absorbance 0.1'.</p>

### III. CONVERSION DE LA CELLULOSE EN CONDITION HYDROTHERMALE EN PRESENCE DE CATALYSEURS SOLIDES ACIDES :

#### III.1. Influence de la nature de l'acidité sur la conversion de la cellulose

L'ensemble des tests catalytiques a été réalisé à 190°C, température minimale pour promouvoir la dépolymérisation de la cellulose en condition hydrothermale. Les tests catalytiques ont été réalisés durant 24h sous 5MPa He, dans le but de comparer les résultats catalytiques obtenus avec le test de conversion non catalytique de la cellulose. Le Tableau 23

présente les résultats de conversion de la cellulose pour l'ensemble des catalyseurs sélectionnés.

Tableau 23 : Conversion de la cellulose en présence d'un catalyseur acide

Catalyseur	Taux de conversion de la cellulose (%)	$\Sigma$ Rendements HPLC (%)	Rdt acide lactique (%)
Sans catalyseur	32	23	4
C-SO <sub>3</sub> H	37	29	4
H-USY	30	24	3
Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	31.5	22	5
Cs <sub>2</sub> Sn <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	35	28	5
ZrS	41	37	3
ZrW	42	36.5	19
AlW	47	47	28
AlSn	46	46	26

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

Deux solides acides de Brønsted ont été évalués dans la conversion de la cellulose. Tout d'abord, un catalyseur conventionnel de type charbon sulfoné, largement répertorié dans la littérature, et ensuite un catalyseur dit « super acide » Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, également classiquement utilisé en particulier dans notre groupe de recherches.

Dans nos conditions opératoires, on constate que la présence de Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ne permet pas d'améliorer la conversion de la cellulose à 190°C, avec une conversion de 31.5% contre 32% pour la réaction sans catalyseur solide. On note tout de même une légère augmentation de la conversion de la cellulose en présence du charbon sulfoné C-SO<sub>3</sub>H, en passant de 32% sans catalyseur à 37% en présence de C-SO<sub>3</sub>H. Ainsi, les résultats obtenus vont à l'encontre de ce qui peut être décrit dans la littérature sur l'efficacité de l'acidité de Brønsted de catalyseurs solides sur la conversion de la cellulose<sup>[2,3,4]</sup>.

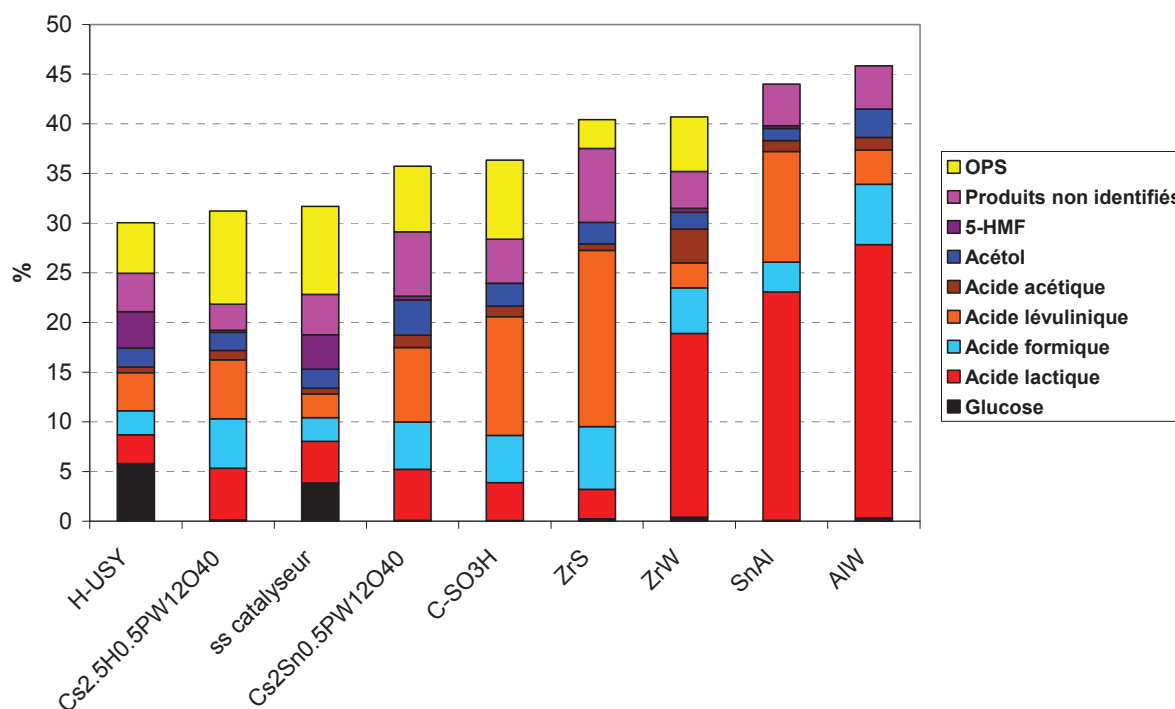
De manière surprenante, l'ajout dans le milieu réactionnel d'un solide ayant une acidité de Lewis se révèle avoir un impact positif sur la conversion de la cellulose. La présence de Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et ZrS conduit à des taux de conversion respectifs de 35 et 41%, sachant que ZrS présente 58% de sites acides de Lewis contre 72% pour Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. Néanmoins, la zéolithe H-USY présentant 70% de sites acides de Lewis se révèlent peu efficace, avec un taux de conversion de la cellulose de 31.5%. Cela suggère donc que, en plus

de la nature de l'acidité du support, d'autres paramètres tels que la densité des sites acides ou encore la stabilité hydrothermale des catalyseurs sont à prendre en compte.

L'augmentation de la conversion par la présence d'une acidité de Lewis est encore plus marquée avec les acides majoritairement ou exclusivement de type Lewis ZrW, AlW et AlSn, avec des taux de conversion respectifs de 42, 47 et 46%, soit une augmentation entre 30 et 48% du taux de conversion non catalytique de la cellulose. L'efficacité particulière des alumines modifiées peut aussi être reliée à leurs surfaces spécifiques plus importantes que celles des autres catalyseurs, associés à leur caractère exclusivement mésoporeux. La faible activité catalytique du catalyseur C-SO<sub>3</sub>H pourrait aussi être liée à la présence de pores microporeux (68% de microporosité), rendant difficile l'interaction entre le catalyseur et les espèces issues de la dépolymérisation de la cellulose.

Concernant les distributions des produits analysés par HPLC, présentées sur la Figure 58 et le Tableau 21, nous pouvons observer que celles-ci sont sensiblement affectées par la nature de l'acidité du catalyseur.

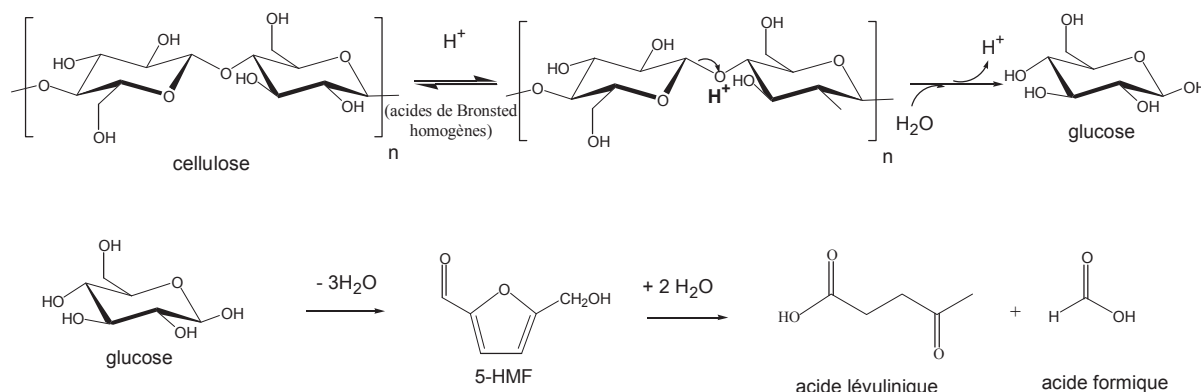
Figure 58 : Rendements des produits de conversion de la cellulose en présence de catalyseurs solides acides



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5MPa He, 190°C, 24h

Sans catalyseur solide dans le milieu réactionnel, les principaux produits de conversion de la cellulose sont : le glucose (4%), produit de dépolymérisation de la cellulose ; le 5-HMF (3.5%), produit de déshydratation du glucose, l'acide lactique (4.2%) et enfin les oligosaccharides et polymères solubles à hauteur de 9% (Tableau 23). Les produits typiquement décrits dans la littérature dans des conditions similaires sont le glucose, le 5-HMF et les acides lévulinique et formique et leur formation suit un schéma largement accepté, présenté sur la Figure 59. L'hydrolyse de la cellulose, catalysée par les protons générés in situ dans le milieu réactionnel, se fait par protolyse des ponts glycosidiques, conduisant au glucose. Le glucose peut se déshydrater pour former le 5-HMF, pouvant lui-même se réhydrater pour donner les acides lévulinique et formique.

Figure 59 : Schéma classique de conversion de la cellulose par catalyse homogène acide de type Brønsted ( $H^+$ )



Nous avons vu que l'ajout d'un acide solide de Brønsted ne modifiait pas de manière significative la conversion de la cellulose, même dans le cas de l'ajout de solides acides tels que les sels acides de l'acide 12-tungstophosphorique, considérés comme « superacides », donc d'acidité comparable à l'acide sulfurique concentré. Néanmoins, la distribution des produits de conversion est affectée en comparaison avec le test non catalytique. La présence de  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  ou de  $C-SO_3H$  conduit à une disparition du glucose, en faveur des acides organiques suivants : acide formique, acide lévulinique et acide lactique. L'ensemble de ces acides organiques atteint une sélectivité de l'ordre de 50%. De manière générale, il semble que les solides acides de Brønsted orientent la réaction vers la formation de produits de transformation secondaire du glucose promue par catalyse protonique, susceptibles de former des polymères solubles dans le milieu réactionnel.

La faible activité des catalyseurs ayant une acidité de Brønsted est plutôt surprenante, étant donné qu'il est connu dans la littérature que la vitesse d'hydrolyse de la cellulose est directement dépendante de la force acide des acides liquides minéraux <sup>[5]</sup>. De plus, une étude récente de Shimizu *et al* <sup>[2]</sup> a montré l'efficacité d'acides de Brønsted forts tel que  $H_3PW_{12}O_{40}$ , donnant une conversion de 23% à 150°C avec 100% de sélectivité en sucres. Néanmoins, l'étude de Shimizu concernait une cellulose commerciale prétraitée par broyage mécanique, et les catalyseurs HPA utilisés sont considérés de notre point de vue comme solubles.

Dans notre étude, il semblerait que la présence d'acide de Brønsted solide dans le milieu réactionnel n'ait pour effet que de changer la distribution des produits détectés par HPLC vers des produits issus de transformation secondaires par catalyse acide, sans augmenter la dépolymérisation de la cellulose, réactif solide. Cela pourrait être dû à un temps de résidence important des intermédiaires réactionnels à la surface du catalyseur, qui favoriserait des étapes de transformation successives.

On peut donc conclure qu'il existe une coopération entre les ions générés *in situ* dans le milieu réactionnel, responsables de la dépolymérisation partielle de la cellulose, réactif solide et les acides de Brønsted solides, conduisant à des transformations successives de composés primaires comme le glucose ou les oligosaccharides solubles.

Un tout autre schéma de réaction est observé avec les acides de Lewis solides. En effet, en apportant une acidité de Lewis dans le milieu réactionnel, le taux de conversion de la cellulose est augmenté, tout en diminuant la proportion des OPS formés. On peut aussi remarquer que la sélectivité de la réaction est modifiée de façon significative et différemment selon la nature du catalyseur. L'ajout d'un solide possédant une acidité mixte Brønsted/Lewis dans le milieu réactionnel conduit à la formation d'acide lévulinique, avec respectivement des rendements de 7.5% et 18% pour  $Cs_2Sn_{0.5}PW_{12}O_{40}$  et ZrS. Encore une fois, le glucose n'est plus détecté parmi les produits, témoignant d'une transformation par des mécanismes de catalyse acide. On peut néanmoins remarquer un comportement différent concernant la zéolithe H-USY, avec une sélectivité maintenue en glucose à hauteur de 6%. La texture majoritairement microporeuse de la zéolithe pourrait limiter la transformation du glucose et des oligosaccharides solubilisés.



Quand un catalyseur possédant majoritairement une acidité de Lewis est présent dans le milieu réactionnel, la sélectivité de la réaction de conversion est significativement changée en faveur de la formation d'acide lactique. Des rendements en acide lactique de 18.5%, 23% et 28% sont obtenus respectivement pour ZrW, AlSn et AlW (Tableau 21). Cela représente donc une sélectivité comprise entre 48% et 60%. Il apparaît donc que les acides de Lewis solides permettent d'augmenter significativement la solubilisation de la cellulose, en évitant la formation d'OPS, potentiellement issus de recombinaisons de dérivés du glucose dans le milieu réactionnel.

Etant données les performances remarquables des acides de Lewis solides, un test de conversion de la cellulose en présence d'AlW à 150°C a été réalisé, donnant une conversion de la cellulose de l'ordre de 5%, soit une conversion identique à celle du test réalisé sans catalyseur. Cela traduit donc l'inefficacité du catalyseur solide sur la cellulose sans l'hydrolyse de ponts glycosidiques de la cellulose par les protons issus de l'autoprotolyse de l'eau à 190°C ou toute autre source d'ions hydroxonium en solution. En effet, l'action des acides de Lewis solides doit être limitée aux composés solubles dans l'eau, donc aux oligosaccharides à chaînes <14 unités glucose. Un contact solide-solide entre le catalyseur solide et la cellulose ne permet pas de convertir cette dernière de manière efficace. L'initiation de la réaction par l'autoprotolyse de l'eau à 190°C est donc primordiale pour une conversion efficace de la cellulose en milieu hydrothermal. Les sites acides de Lewis du catalyseur pourraient polariser préférentiellement certaines liaisons -OH ou -CH des produits primaires solubles de réaction pour orienter la réaction vers la formation de l'acide lactique.

En effet, les catalyseurs ayant très majoritairement une acidité de Lewis sont ceux qui présentent les plus fortes activités catalytiques, tels que AlW, AlSn et ZrW. Ce sont aussi des catalyseurs qui ont les plus fortes densités de sites acides, avec les catalyseurs ZrS et C-SO<sub>3</sub>H, qui se révèlent quant à eux peu efficaces sur la conversion de la cellulose. La distribution et la sélectivité des produits de réaction sont significativement sensibles à la nature de l'acidité du catalyseur, mais par contre dépendantes à moindre mesure de la densité des sites acides. De plus, les catalyseurs possédant une structure majoritairement mésoporeuse avec une surface spécifique  $\approx 200 \text{ m}^2/\text{g}$  tels que AlW et AlSn se révèlent plus efficaces sur la

conversion de la cellulose que des solides avec une surface spécifique plus faible telle que la zircone sulfatée par exemple.

### III.2. Etude de la stabilité hydrothermale des catalyseurs

Un des verrous de la conversion catalytique de la cellulose dans l'eau est la résistance du catalyseur en milieu hydrothermal. Une bonne stabilité hydrothermale ainsi que des propriétés catalytiques maintenues sont primordiales.

#### III.2.a. Recherche d'une lixiviation éventuelle et tests de recyclage

- Analyses des éléments lixiviés

Les analyses de lixiviation des catalyseurs acides se basent sur l'analyse chimique dans le liquide réactionnel des éléments présents dans les différents catalyseurs. Le Tableau 24 regroupe les résultats des analyses réalisées.

De manière générale, les catalyseurs possédant une acidité de Brønsted sont soumis à une lixiviation importante en milieu aqueux. La zéolithe H-USY voit son rapport Si/Al passer de 15 à 18, témoignant d'une lixiviation de l'aluminium dans le milieu.

Tableau 24 : Analyses élémentaires de la phase liquide après réaction en conditions standard

Catalyseurs acides	% en pds élément lixivié par rapport au % poids de l'élément du solide neuf
C-SO <sub>3</sub> H	S : 43
Zéolithe H-USY	Si/Al : 18; initialement Si/Al : 16
Cs <sub>2.5</sub> H <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	W/Cs : 2.4 ; initialement W/Cs : 4.8
Cs <sub>2</sub> Sn <sub>0.5</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	W/Cs : 1.7 ; initialement W/Cs : 5.9
ZrS	S : 15.3
ZrW	W : 2.3
AlW 18%W	W : 1.5
AlSn	Sn < 0.01

Il en va de même avec le charbon sulfoné, dont la teneur en soufre dans le milieu réactionnel atteint 43% du S présent dans le catalyseur neuf. Ainsi, la présence en solution de 50% du soufre pourrait expliquer l'apparente meilleure activité catalytique en comparaison aux autres catalyseurs acides de Brønsted. Concernant les sels de césium et d'étain de l'acide phosphotungstique, ils sont de même instables en conditions hydrothermales, avec une perte importante de W en solution, portant les ratios W/Cs analysés en solution à 2.4 et 1.7 pour respectivement Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>.

Concernant les catalyseurs ayant une acidité de Lewis prononcée, nous pouvons observer une grande stabilité des alumines modifiées AlW et AlSn, avec seulement 1.5% et moins de 0.01% de lixiviation de tungstène et de l'étain. La zircone tungstée est aussi relativement stable en milieu aqueux avec seulement 2.3% de tungstène lixivié en solution. Seule la zircone sulfatée subit une lixiviation non négligeable, avec 15.3% de soufre passant en solution, ce qui peut laisser penser à une potentielle catalyse homogène dans le milieu réactionnel par le soufre lixivié.

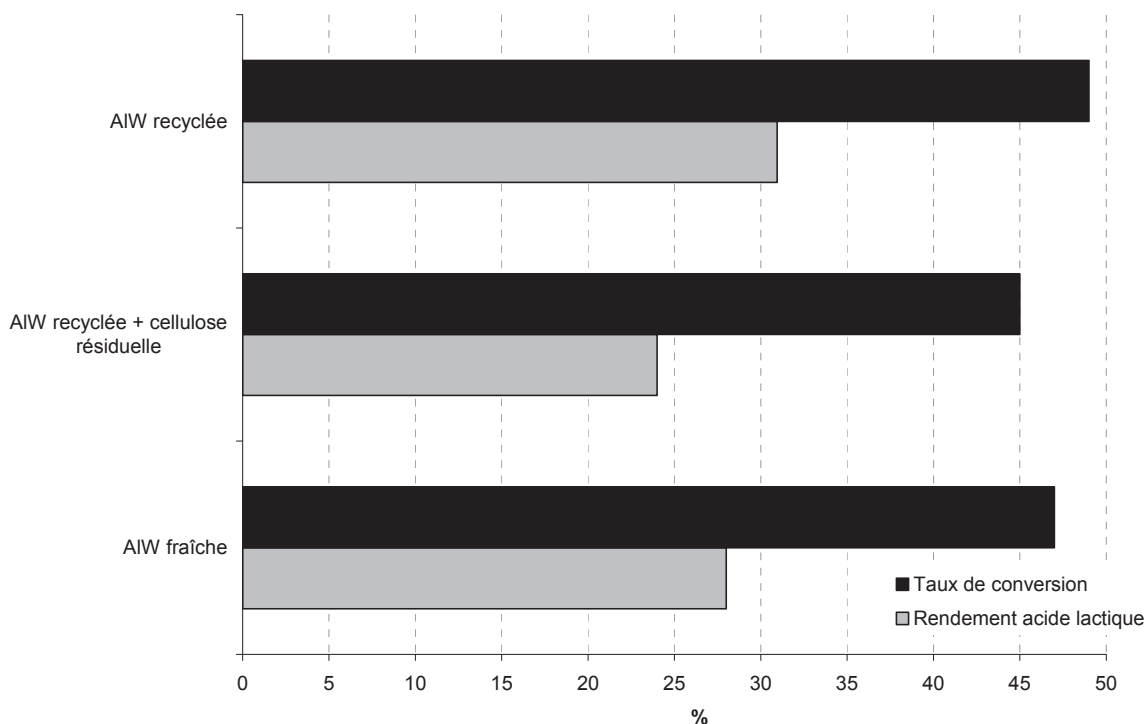
#### - Tests de recyclage des catalyseurs tungstés

La lixiviation même d'un faible pourcentage d'éléments constitutifs de catalyseurs peut avoir un impact sur la solubilisation de la cellulose.

Une expérience de contrôle a été réalisée en récupérant le liquide réactionnel filtré issu d'une réaction avec ZrW (1.6 g cellulose, 0.68 g, 65 ml H<sub>2</sub>O, 24h, 5 MPa He, 190°C), et en le ré-impliquant dans une seconde réaction en absence d'ajout de catalyseur solide. Les résultats du second test montrent une conversion de 26%, soit inférieure au test de conversion non catalytique de la cellulose. Cela montre donc que les espèces tungstène solubilisées n'apportent pas de contribution par catalyse homogène à la solubilisation de la cellulose.

Un essai de recyclage de catalyseur a aussi été réalisé sur AlW, qui est l'un des catalyseurs les plus stables dans notre milieu réactionnel. Pour cela, de l'alumine tungstée usagée issue d'une première réaction catalytique a été récupérée en pyrolysant la cellulose résiduelle à 550°C pendant trois heures sous flux d'air. AlW ainsi nettoyée a été réutilisée dans une seconde réaction catalytique avec de la cellulose fraîche, en se plaçant dans les conditions standard de réaction (190°C, 24h, 5 MPa He, 1.6 g cellulose, 0.68 g de catalyseur, 65 g H<sub>2</sub>O). Un second type d'essai de recyclage a été réalisé en réutilisant de l'alumine tungstée usagée sans pyrolyser la cellulose résiduelle du premier test catalytique. Cela permet ainsi de s'affranchir d'une éventuelle modification structure de AlW lors de la pyrolyse de la cellulose résiduelle. La Figure 60 présente les taux de conversion et les rendements en acide lactique des trois tests réalisés.

Figure 60 : Résultats des tests catalytiques en présence de AIW fraîche et de AIW recyclées



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

Nous pouvons donc voir que le taux de conversion de la cellulose est quasiment similaire sur les trois tests : 47% avec de l'alumine tungstée fraîche. 49% avec de l'alumine tungstée recyclée après pyrolyse et 45% avec de l'alumine tungstée recyclée contenant de la cellulose résiduelle. Le rendement en acide lactique est lui aussi maintenu, avec 28% et 31% pour respectivement l'alumine tungstée fraîche et l'alumine tungstée recyclée. Seul le test avec AIW recyclée et la cellulose résiduelle conduit à un rendement en acide lactique légèrement inférieur avec 24%.

On peut donc conclure que AIW synthétisée ne se désactive pas dans nos conditions de réaction et garde sa sélectivité particulière vers l'acide lactique.

### III.2.b. Structure cristalline des catalyseurs après réaction

On a souligné l'importance de l'acidité de Lewis sur la conversion de la cellulose. Or l'acidité de Lewis des catalyseurs synthétisés est directement reliée à la structure cristalline et à la coordination des éléments actifs. Des analyses DRX ont été réalisées sur les catalyseurs

ayant une acidité de Lewis, dans le but de savoir si la faible lixiviation des éléments changeait la structure cristallographique des catalyseurs.

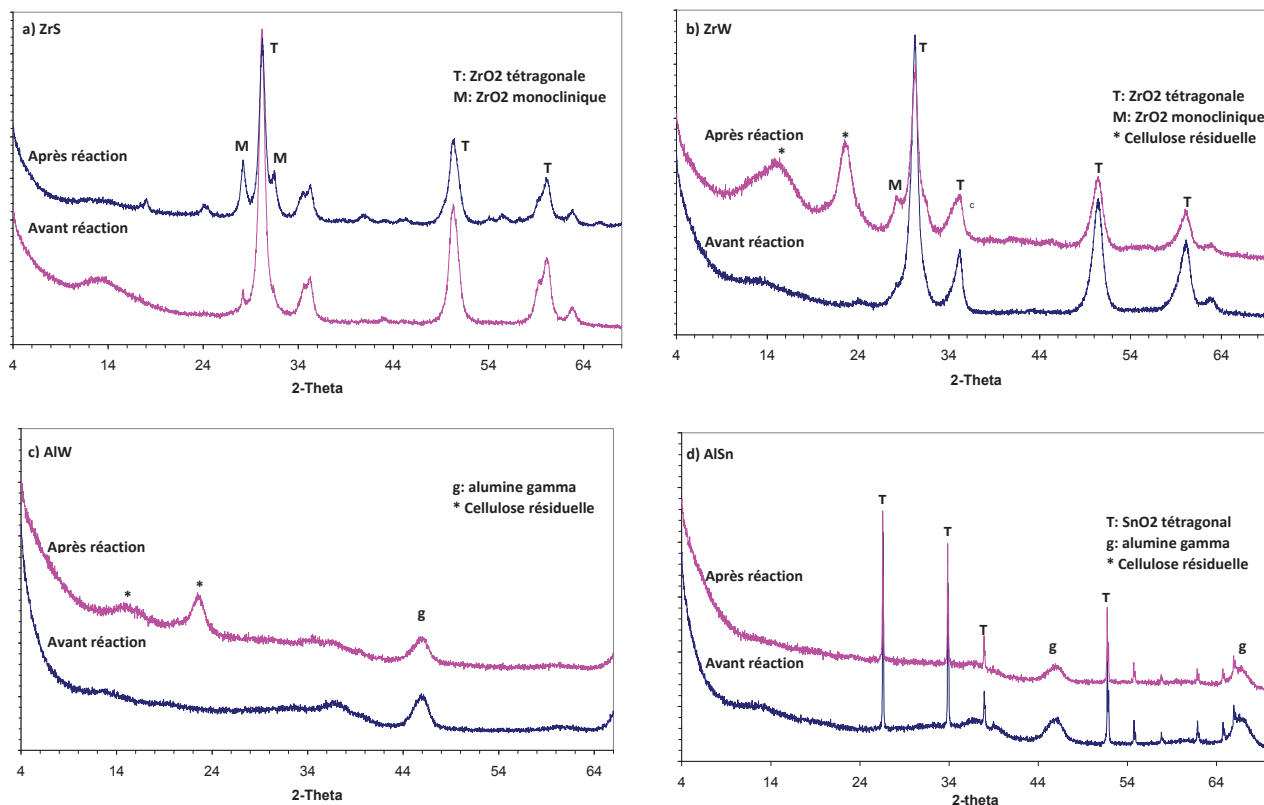
La Figure 61 présente les spectres DRX des catalyseurs possédant une acidité de Lewis prononcée avant et après réaction. Les analyses de lixiviation ont montré que ZrW, AlW et AlSn étaient relativement stables en milieu hydrothermal, contrairement à la zirconie sulfatée qui perd 15% de son soufre en solution.

La structure cristalline tétragonale de  $ZrO_2$  est une conséquence de la dispersion élevée des oxoanions dans son réseau. En observant la Figure 61 a) et la Figure 61 b), nous pouvons voir que la structure tétragonale de la zirconie est maintenue inchangée après réaction dans le cas de ZrW, alors que la structure de ZrS, après réaction, révèle la présence de phase zirconie monoclinique. L'émergence de la phase monoclinique accompagne logiquement la lixiviation des espèces sulfates.

Concernant les diagrammes DRX des alumines modifiées AlW et AlSn, nous pouvons observer sur les Figure 61c) et d) la conservation après réaction de la structure gamma de l'alumine. Il semblerait donc que le support alumine gamma dans les catalyseurs AlW et AlSn soit aussi stabilisé en milieu hydrothermal par la présence des espèces W et Sn. Aucun pic de diffraction pouvant s'apparenter à la boehmite n'a été détecté.

On peut de plus remarquer que la méthode de synthèse des oxydes modifiés avec le tungstène (échange anionique) conduit à des dispersions élevées des espèces tungstènes à l'intérieur du réseau de l'alumine ou de la zirconie, ce qui explique l'absence de pics de diffraction d'oxydes de tungstène. Par contre, l'alumine modifiée avec l'étain présente quant à elle des raies de diffraction intenses de l'oxyde  $SnO_2$ . Ceci est dû à une méthode de synthèse par imprégnation à humidité naissante, conduisant apparemment à une mauvaise dispersion de l'étain.

Figure 61 : Diagrammes DRX des catalyseurs acides de Lewis avant et après réaction : a)ZrS ; b)ZrW ; c)AlW ; d)AlSn



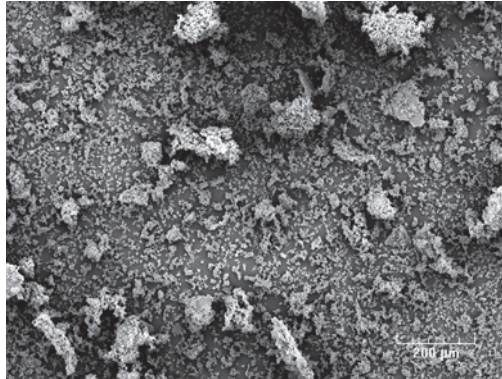
### I.1. Analyses des celluloses résiduelles après catalyse acide

Le Chapitre C traitant de la conversion non catalytique de la cellulose a mis en évidence la modification morphologique de la cellulose après sa conversion en milieu hydrothermal. En effet, une agrégation des particules de cellulose avait été observée, témoignant ainsi d'une forte altération de celle-ci dans ces conditions. Il semblait donc intéressant de voir si l'ajout d'un catalyseur dans le milieu réactionnel a un quelconque effet sur la morphologie après réaction de la cellulose. La Figure 62 présente les clichés des celluloses résiduelles après réaction en présence de catalyseurs ayant des natures d'acidité différentes.

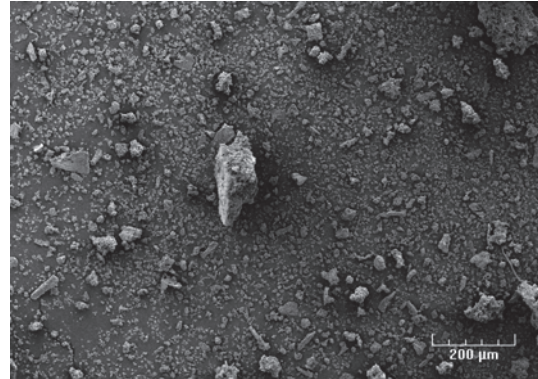
De manière générale, nous pouvons observer une différence au niveau de la distribution de la taille des particules avant conversion et après conversion. En effet, la cellulose fraîche présente des particules de forme allongée avec une distribution de taille de particules assez homogène, aux alentours des 20-30  $\mu\text{m}$  (image 6, Figure 62). Après conversion, la distribution en taille des particules est très disparate, avec des formes de particules aléatoires.

Figure 62 : Clichés MEB des celluloses résiduelles après conversion hydrothermale en présence de différents catalyseurs (B : Brønsted ; L : Lewis)

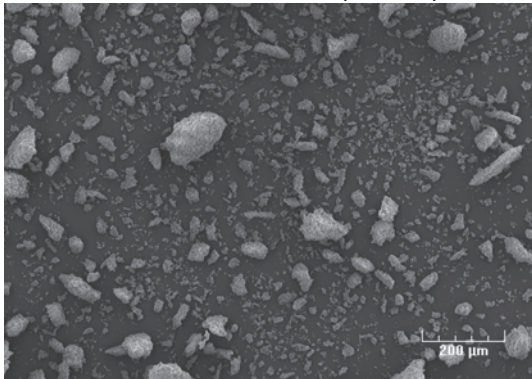
1) Cliché MEB cellulose (200  $\mu\text{m}$ ) avec B majoritaire :  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (31.5% cv)



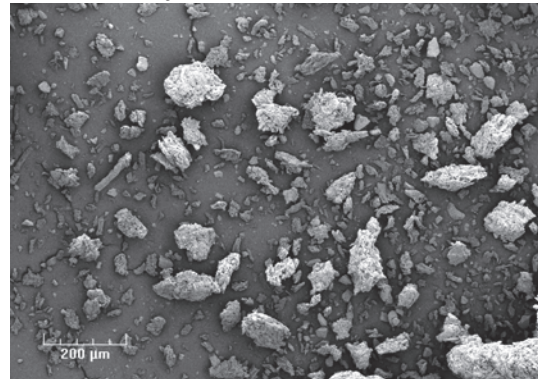
2) Cliché MEB cellulose (200  $\mu\text{m}$ ) avec B et L mixte :  $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (35% cv)



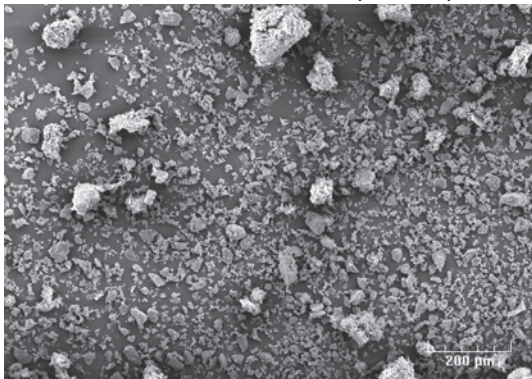
3) Cliché MEB cellulose (200  $\mu\text{m}$ ) avec B et L mixte : H-USY (30% cv)



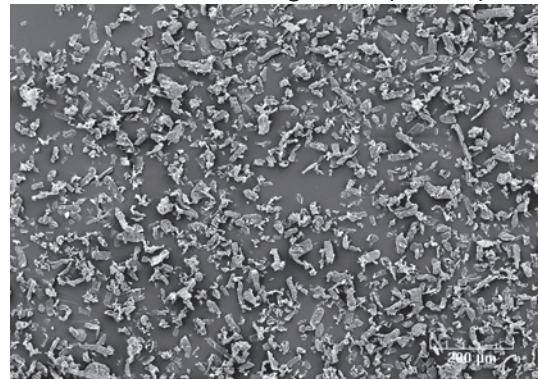
4) Cliché MEB cellulose (200  $\mu\text{m}$ ) avec L majoritaire : ZrW (42% cv)



5) Cliché MEB cellulose (200  $\mu\text{m}$ ) avec L exclusivement : AlSn (46% cv)



6) Cliché MEB (200  $\mu\text{m}$ ) Cellulose fraîche Sigmacell (32% cv)



Nous pouvons de plus observer une grande différence au niveau de la morphologie des celluloses résiduelles issues des réactions promues par des acides de Brønsted solides ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) des celluloses résiduelles issues des réactions promues par des acides de Lewis ( $\text{Cs}_2\text{Sn}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ou AlSn). En effet, on observe pour  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  un phénomène d'agrégation des grains de cellulose extrêmement marqué (image 1, Figure 62), avec des particules pouvant atteindre plus de 200  $\mu\text{m}$ . Ceci a déjà été remarqué suite au traitement

de la cellulose sans ajout de catalyseur hétérogène. On peut conclure que la conversion de la cellulose en présence d'acides de Brønsted solides ne modifie en rien ce phénomène d'agglomération des particules de cellulose en accord avec leur inefficacité à augmenter la solubilisation de la cellulose.

De façon surprenante, il semblerait que l'ajout d'un acide de Lewis solide dans le milieu réactionnel limite significativement la formation des agrégats des grains de cellulose. Les clichés 2 à 5 de la Figure 62 montrent en effet des tailles de particules disparates, allant de 10 à 40  $\mu\text{m}$  par exemple pour la cellulose résiduelle après conversion en présence d'AlSn (cliché 5 de la Figure 62). On peut donc observer à la fois un morcellement de certaines particules de cellulose fraîche, qui peut traduire leur réactivité, mais aussi des phénomènes d'agglomération néanmoins peu marqués. Cela est en parfait accord avec l'augmentation de la dissolution de la cellulose en présence d'acides de Lewis solides.

### **III.3. Analyses des Oligomères et Polymères Solubles**

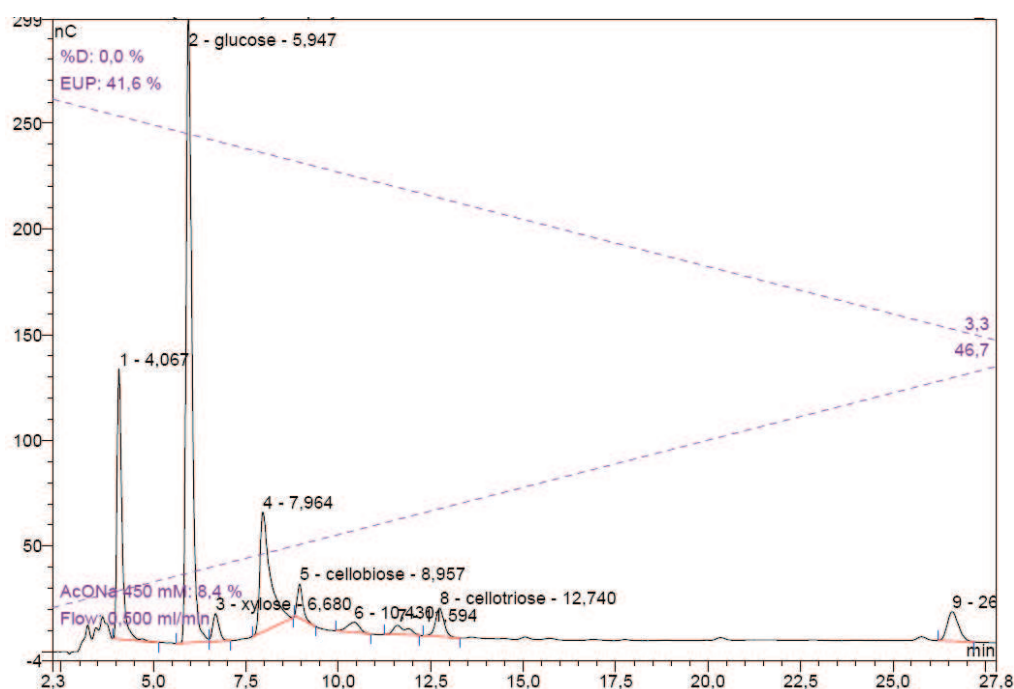
La conversion de la cellulose en molécules valorisables passe au préalable par sa dépolymérisation partielle, très probablement via la formation d'oligosaccharides solubles dans le milieu réactionnel. Ces oligosaccharides n'étant pas détectables par nos conditions d'analyse HPLC, des analyses de chromatographie ionique ont été réalisées sur les phases liquides de réaction. Le Tableau 25 présente les chromatogrammes obtenus pour l'ensemble des catalyseurs, en gardant en référence le chromatogramme obtenu lors de la conversion non catalytique de la cellulose (Figure 63).

De manière générale, il n'y a pas de tendances claires qui émergent de ces analyses. La distribution des oligosaccharides semble spécifique à chaque catalyseur, même ceux présentant une balance Brønsted/Lewis similaire.

En prêtant attention aux composés détectés, on peut néanmoins remarquer que les catalyseurs avec une acidité de Brønsted prononcée tels  $\text{C-SO}_3\text{H}$  et  $\text{CS}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  présentent des chromatogrammes simples, montrant ainsi une présence limitée des composés « sucres » dans le milieu réactionnel. Cela pourrait donc signifier que les espèces présentes en solution sont plutôt issues de réactions de dégradation des sucres. De plus, l'oligosaccharide le plus long détecté est la cellobiose (2 unités glucose). Il semblerait ainsi que les oligosaccharides produits lors de la dépolymérisation initiale de la cellulose par les protons soient directement sujets à des réactions successives dans le milieu.



Figure 63 : Chromatogramme de la phase liquide issue de la conversion non catalytique de la cellulose

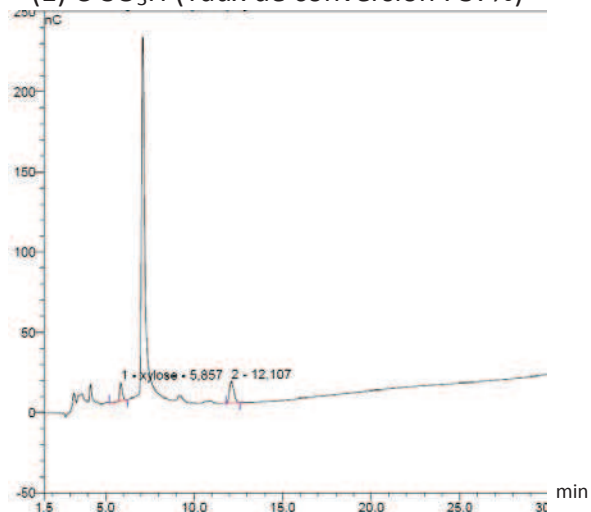


Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

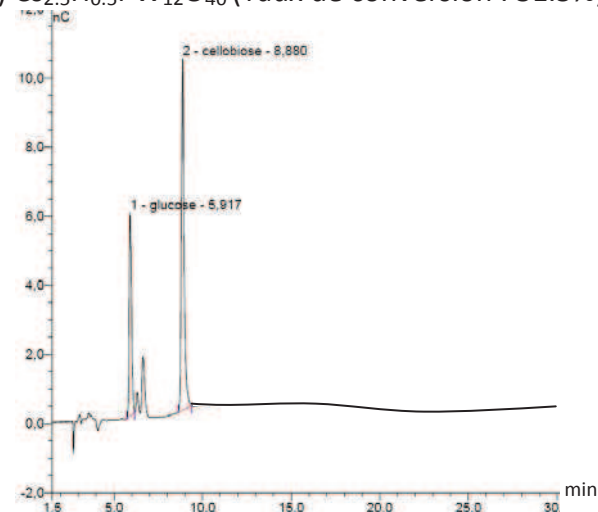
Quand on regarde les chromatogrammes obtenus avec les catalyseurs possédant une acidité de Lewis marquée, on peut observer la présence de cellotriose dans le milieu, soit un oligosaccharide à 3 unités glucose. De plus, les chromatogrammes obtenus sont plus complexes, ceci étant particulièrement marqué avec les catalyseurs ZrW, AlW et AlSn. Cela pourrait donc traduire un mécanisme réactionnel moins avancé en transformations successives, avec une préservation des molécules intermédiaires « sucres ». On peut de plus remarquer dans les cas des tests catalytiques avec Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, ZrS, ZrW, AlW et AlSn la présence d'un pic intense à 7.9 minutes dû à un composé qui n'a pas pu être identifié.

Tableau 25 : Chromatographie ionique : chromatogrammes des liquides réactionnels après conversion de la cellulose en présence de catalyseurs acides solides

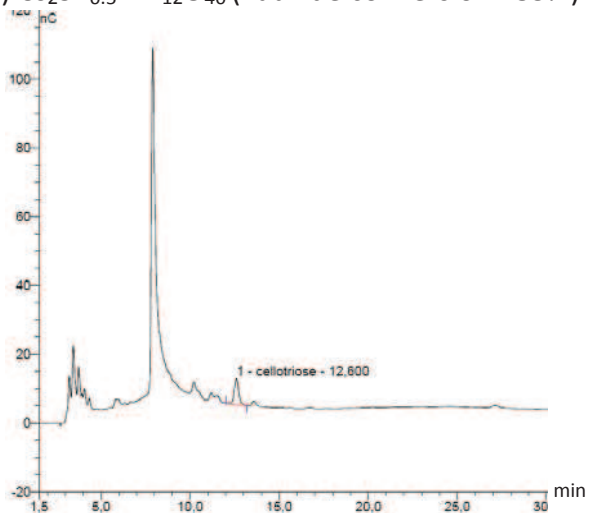
(1) C-SO<sub>3</sub>H (Taux de conversion : 37%)



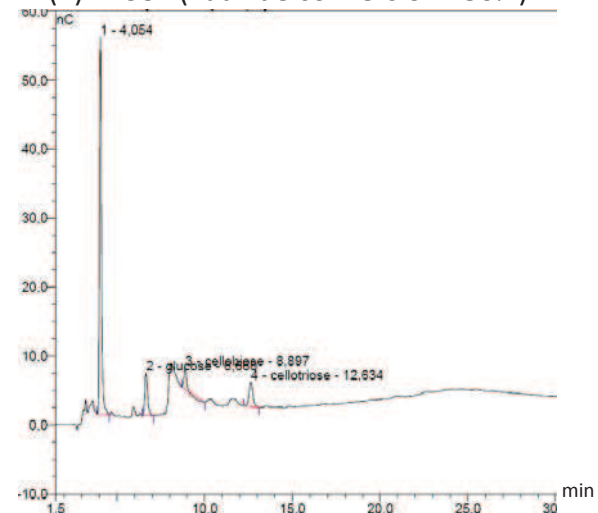
(2) Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Taux de conversion : 31,5%)



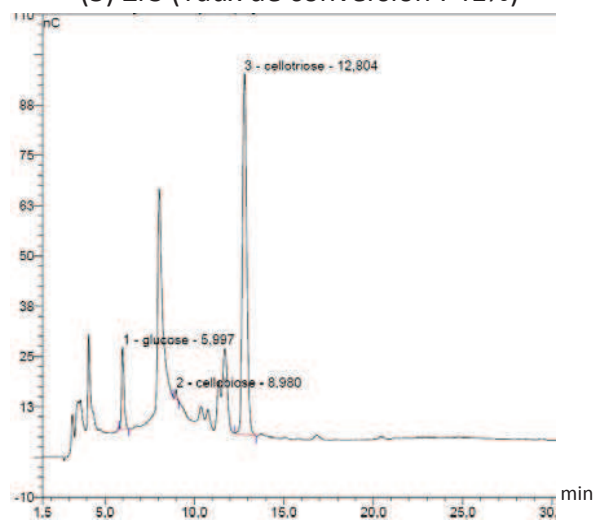
(3) Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0,5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Taux de conversion : 35%)



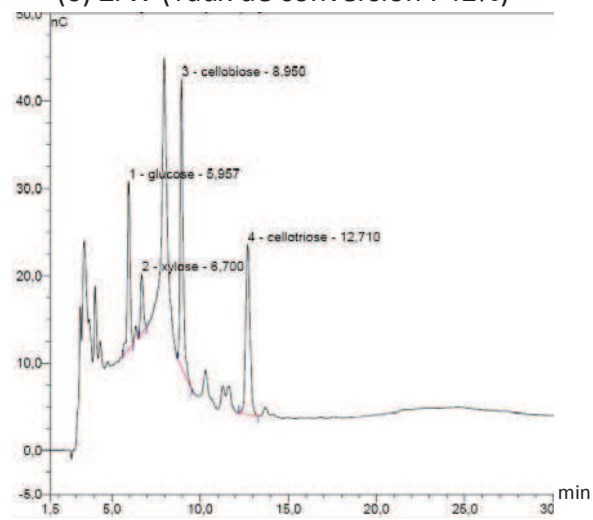
(4) H-USY (Taux de conversion : 30%)



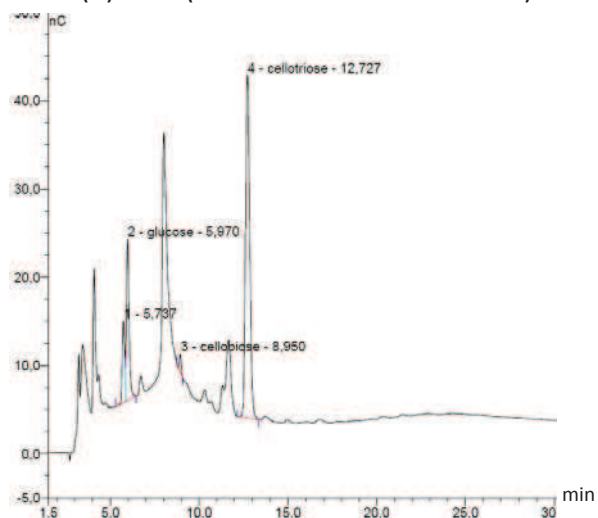
(5) ZrS (Taux de conversion : 41%)



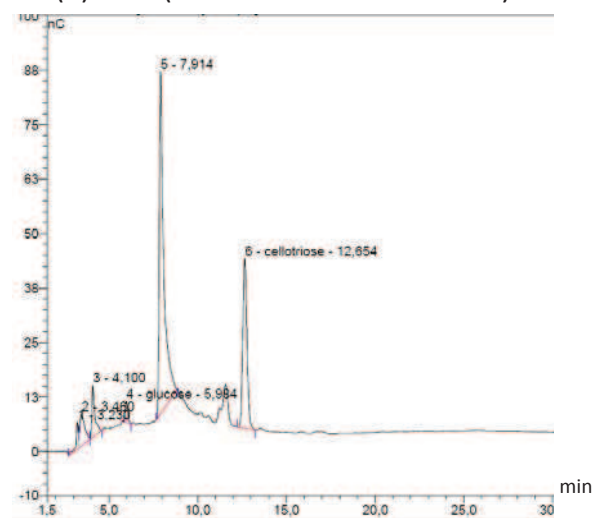
(6) ZrW (Taux de conversion : 42%)



(7) AlW (Taux de conversion : 47%)



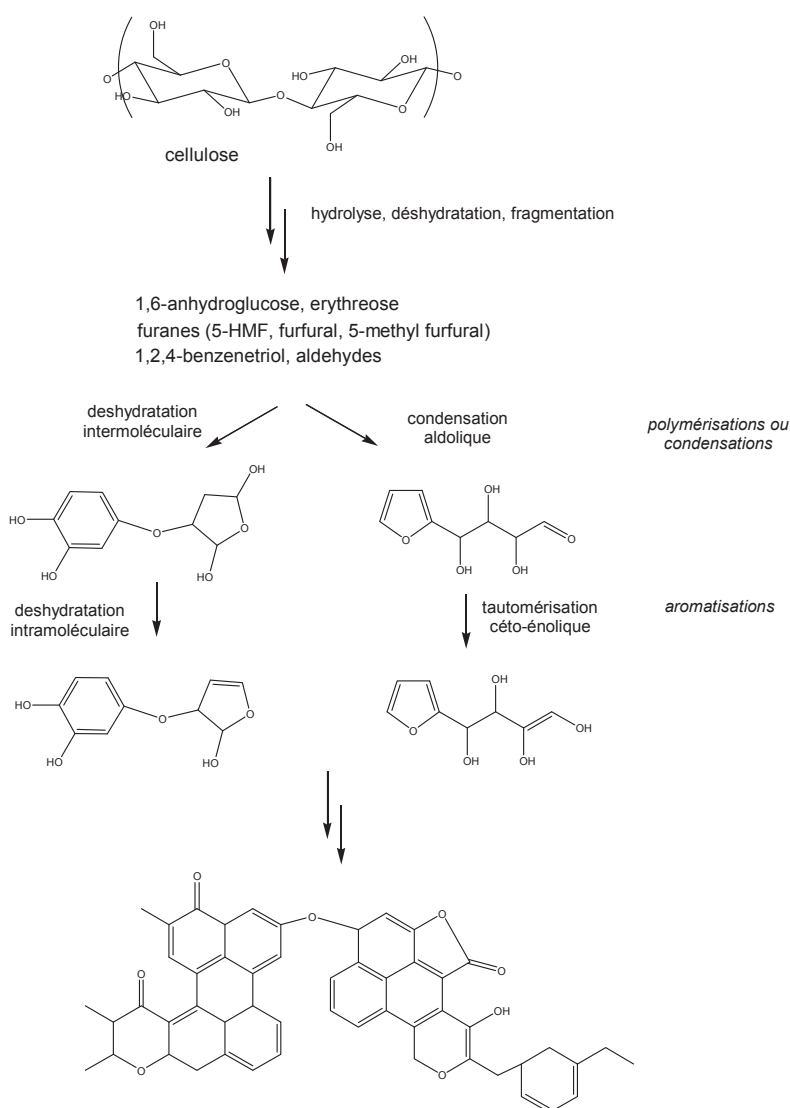
(8) AlSn (Taux de conversion : 46%)



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

Pour avoir un aperçu de la gamme de masse des composés présents en phase liquide, des analyses ESI-ToF ont été réalisées par le SCA sur l'ensemble des phases liquides issues des tests catalytiques. A nouveau, aucune tendance générale ne peut en être dégagée (Tableau 26). Chaque milieu réactionnel liquide obtenu en présence d'un catalyseur spécifique présente une distribution d'ions spécifique. Toutes les distributions d'ions sont néanmoins espacées de 14 Da, pouvant correspondre à un motif CH<sub>2</sub>. De plus, on note au sein de ces distributions la présence de distributions espacées de 2 Da, correspondant à des motifs plus ou moins hydrogénés.

Figure 64 : Mécanisme de formation des humines (polymères insolubles) à partir de la carbonisation de la cellulose <sup>[6]</sup>



On peut retrouver parmi tous les spectres ESI-ToF des ions communs  $MH^+$  récurrents dont ceux-ci par exemple: 113, 125, 127, 137, 139, 193, 215, 271, 299. Ces ions ne correspondent à aucun des produits identifiés en HPLC, ni à aucun oligosaccharides (masse molaire non concordante). On peut donc penser que ces ions correspondent à fragments de polymères solubles présents dans les liquides réactionnels.

La présence de polymères plus ou moins solubles dans les liquides réactionnels issus de la conversion de sucres tels que la cellulose ou le glucose est connue dans la littérature. L'étude de Sevilla *et al* [6] montre la formation de polymères insolubles appelés humines à partir des espèces furaniques issues de la carbonisation de la cellulose, comme le montre la Figure 65. Ces espèces intermédiaires furaniques pourraient correspondre aux ions présents dans les spectres ESI-ToF, néanmoins, le nombre d'espèces furaniques possibles est élevé et la structure des espèces furaniques ne peut être vérifiée dans notre cas. La Figure 65 présente néanmoins des structures possibles de molécules pouvant correspondre aux ions identifiés sur les spectres ESI-ToF.

*Figure 65 : Structure des espèces furaniques pouvant potentiellement correspondre aux ions observés sur les spectres ESI-ToF*

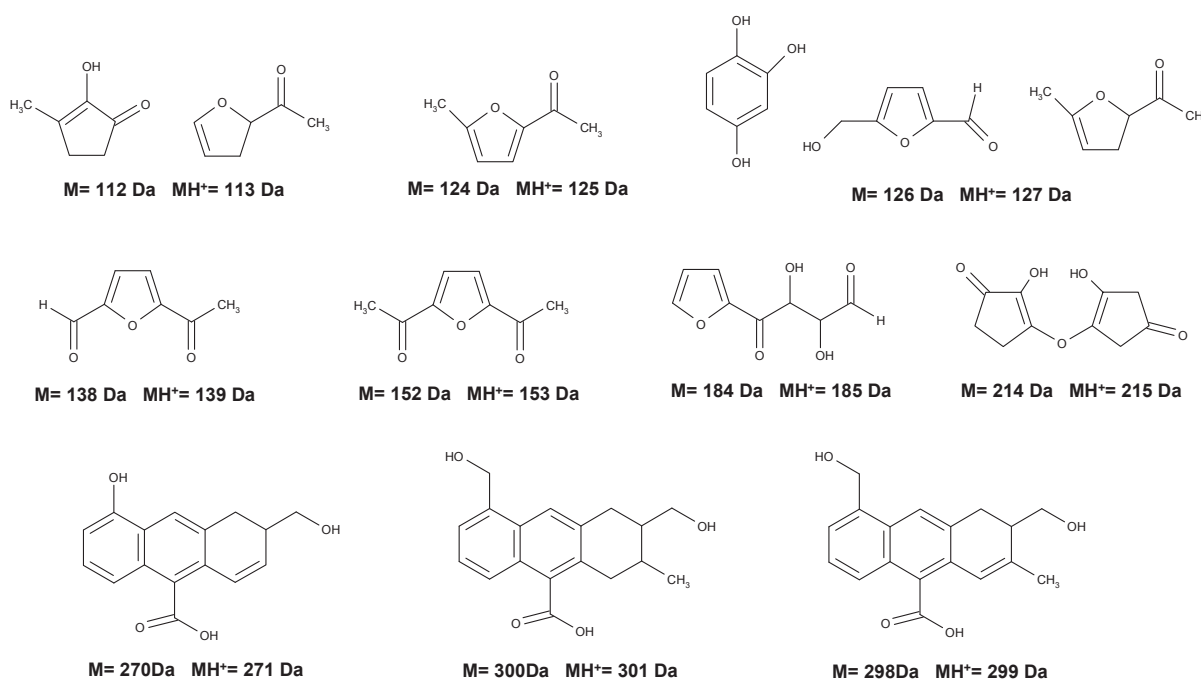
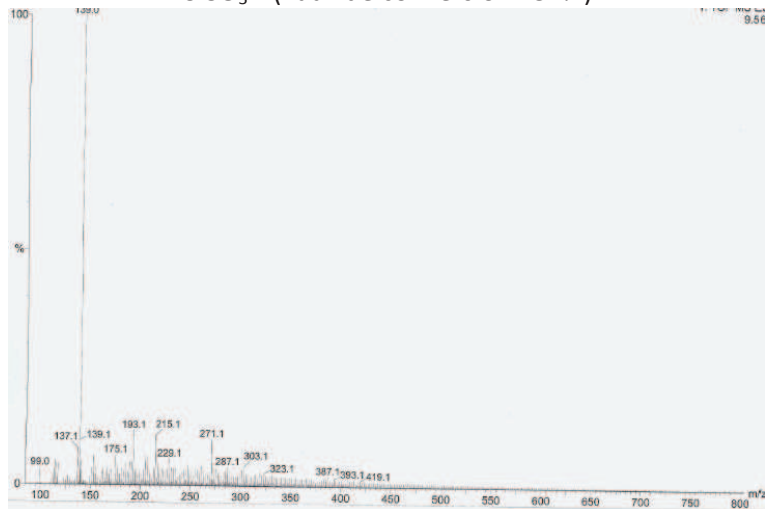
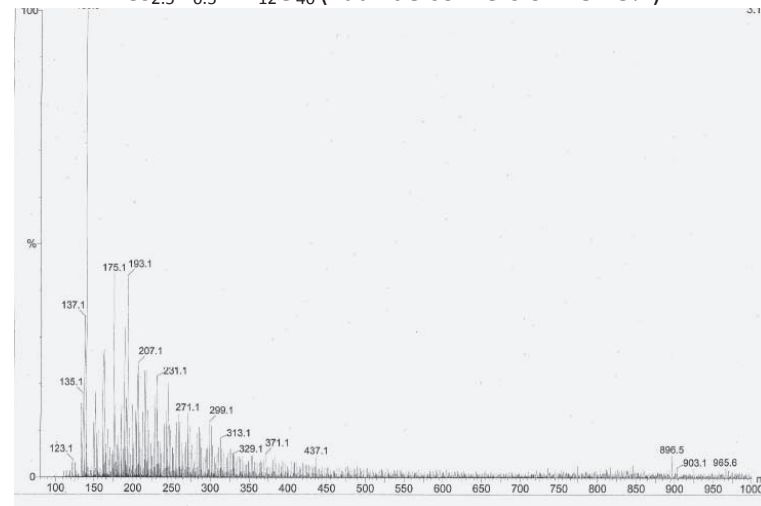


Tableau 26 : Spectres ESI-ToF des liquides réactionnels après conversion de la cellulose en présence des différents catalyseurs

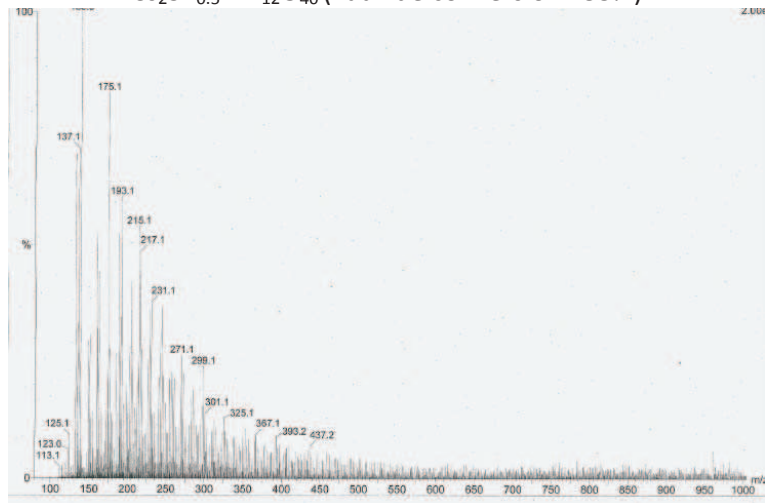
C-SO<sub>3</sub>H (Taux de conversion : 37%)



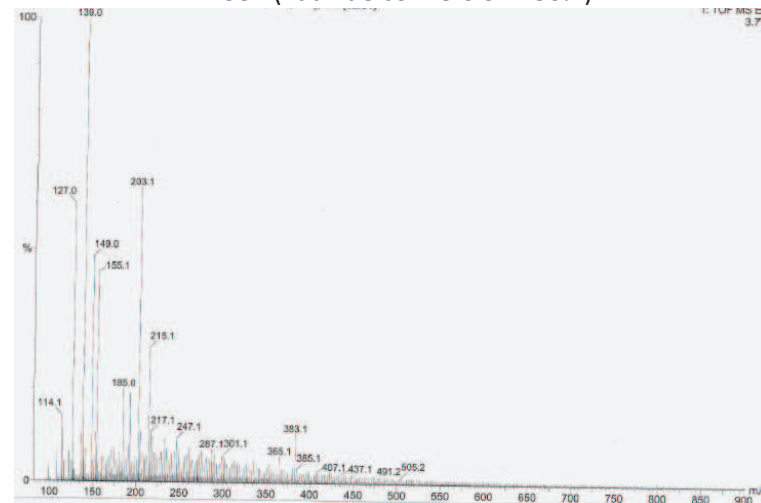
Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Taux de conversion : 31.5%)



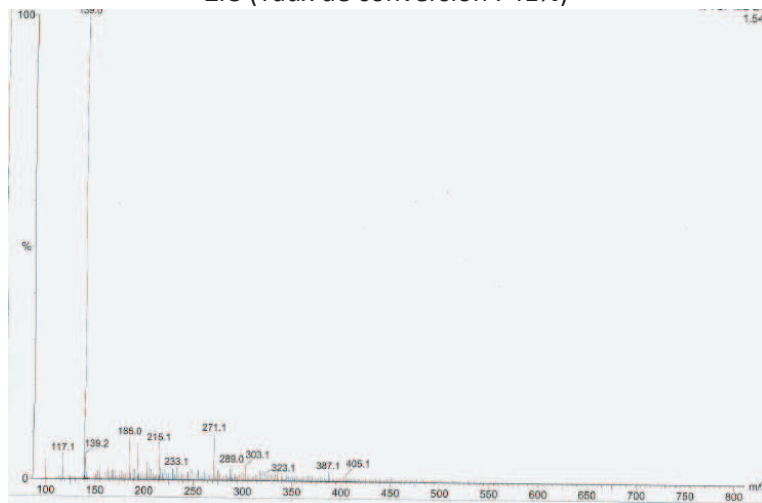
Cs<sub>2</sub>Sn<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (Taux de conversion : 35%)



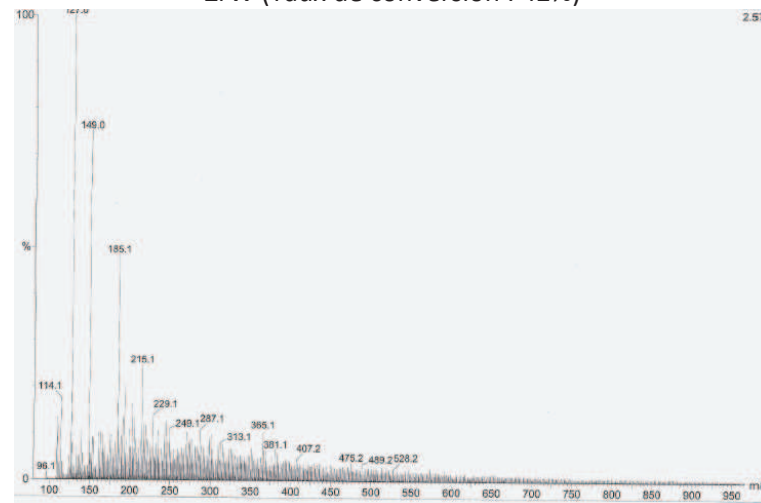
H-USY (Taux de conversion : 30%)



ZrS (Taux de conversion : 41%)



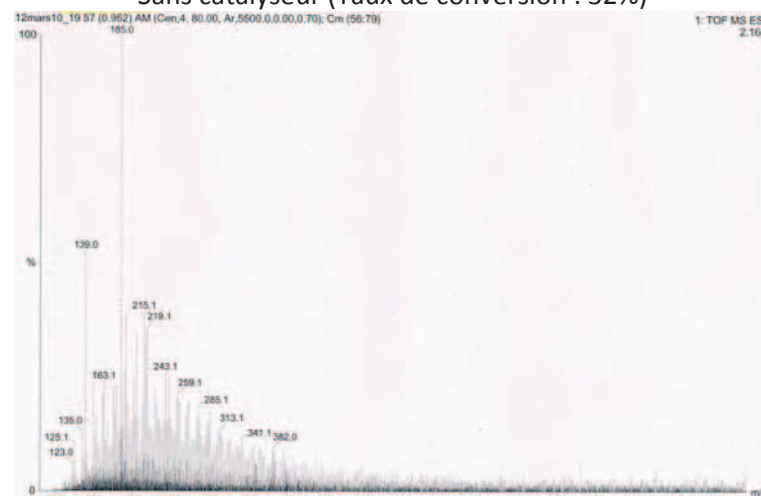
ZrW (Taux de conversion : 42%)



AlW (Taux de conversion : 47%)



Sans catalyseur (Taux de conversion : 32%)



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

## IV. ETUDE APPROFONDIE DES CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS

### IV.1. Influence de la composition du ciel gazeux de l'autoclave sur les performances catalytiques de ZrW

Nous venons d'observer l'efficacité des catalyseurs ayant une acidité de Lewis à base de tungstène sur la conversion de la cellulose. L'ensemble des tests catalytiques réalisés a été fait sous atmosphère d'hélium (5 MPa de pression). Les résultats exposés dans le Tableau 27 montrent que d'une façon surprenante, le catalyseur ZrW est fortement dépendant de l'atmosphère de réaction, contrairement à l'alumine tungstée par exemple. Une étude similaire réalisée avec les autres catalyseurs, en variant l'atmosphère de réaction H<sub>2</sub>/He, n'a mis en évidence aucun changement d'activité catalytique sur la conversion de la cellulose.

Tableau 27 : Conversion de la cellulose en présence de catalyseurs tungstés sous différentes atmosphères

Conditions	Taux de conversion cellulose (%)	Rdt acide lactique (%)	Rdt 2,5-hexanedione (%)	Σ Rdts HPLC (%)
Sans catalyseur, He	32	4	1	23
Sans catalyseur, H <sub>2</sub>	31	4	1	23
ZrW, H <sub>2</sub>	65	14	24.5	62
ZrW, He	42	18.5	0.6	37
AlW, H <sub>2</sub>	55	28	0.5	51
AlW, He	47	28	0.5	45

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa gaz réactionnel, 190°C, 24h

Quand la conversion de la cellulose est réalisée en présence de ZrW sous hélium, un rendement de 18.5% en acide lactique est obtenu pour une conversion de cellulose de 42%. Sous hydrogène, la conversion de la cellulose en présence de ZrW est de 65%, soit une augmentation de la conversion de ~50%. De plus, le rendement en acide lactique obtenu est de 14%, soit sensiblement inférieur à celui obtenu sous He. En contrepartie, on note la formation inattendue de 2,5-hexanedione, avec un rendement de 24.5%. La conversion de la cellulose en présence de ZrW sous hydrogène permet donc non seulement d'augmenter la conversion, mais aussi de changer la sélectivité de la réaction vers la formation de 2,5-hexanedione. Ceci est spécifique au catalyseur ZrW, puisque les tests de conversion non



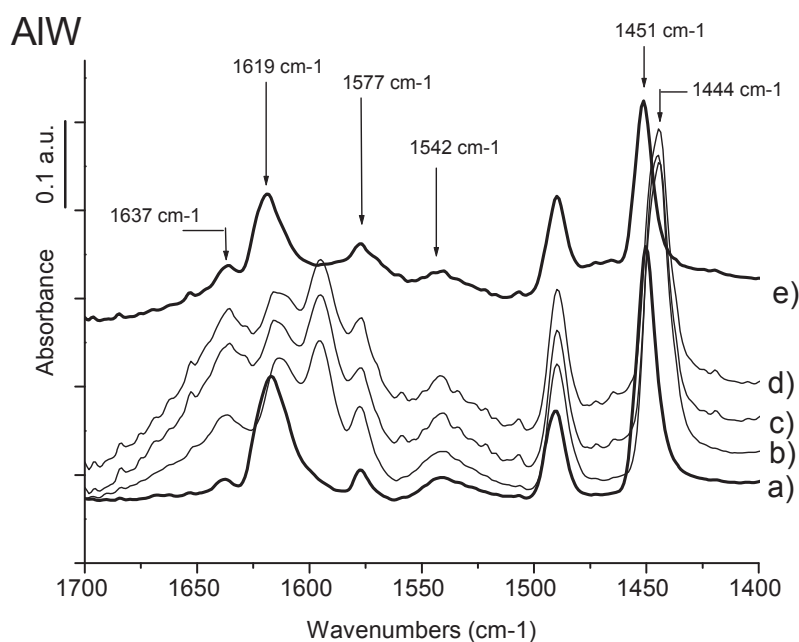
catalytique et en présence de AlW ne mènent pas à des variations significatives en termes de conversion et de distribution des produits réactionnels selon l'atmosphère de réaction.

On peut conclure que la présence d'hydrogène avec ZrW a un effet promoteur sur la dépolymérisation de la cellulose et sur le mécanisme réactionnel. Les sites acides de Lewis de ZrW pourraient donc interagir avec la molécule d'hydrogène en milieu aqueux.

Dans le but d'identifier le phénomène mis en jeu, nous avons étudié, par spectroscopie infra rouge, l'interaction potentielle de l'hydrogène avec des sites acides de Lewis après saturation de ces derniers avec de la pyridine (les catalyseurs AlW et ZrW ayant été déshydratés au préalable). Suite à la mise en contact du catalyseur avec la pyridine (tension de vapeur saturante à température ambiante) les catalyseurs ont été désorbés pendant une heure à 150°C pour ne garder que les espèces chimisorbées, puis ils ont été ensuite mis en contact avec de l'hydrogène. Des traitements thermiques à 100°C, 200°C puis 300°C ont été appliqués, cellule IR isolée, puis les catalyseurs ont finalement été désorbés pendant une heure à 150°C pour éliminer l'hydrogène, pour un retour à l'état initial.

La Figure 66 présente les spectres infrarouges obtenus pour AlW, qui ne montre qu'une légère hausse de conversion de la cellulose en présence d'hydrogène (47% sous He, 55% sous H<sub>2</sub>). Le spectre a) présente les espèces pyridines en interaction avec les sites acides après désorption pendant une heure à 150°C. Comme attendu, nous pouvons observer une bande intense à 1451 cm<sup>-1</sup> spécifique à la pyridine coordonnée sur les sites acides de Lewis, ainsi qu'une faible bande à 1542 cm<sup>-1</sup> spécifique à l'ion pyridinium (interaction sites acides de Brønsted). Après l'introduction de l'hydrogène et les divers traitements thermiques (Figure 66 b), c), d)) appliqués sur l'AlW, la vibration à 1451 cm<sup>-1</sup> de la pyridine coordonnée aux sites acides de Lewis est légèrement déplacée à 1444 cm<sup>-1</sup>. En parallèle, de nouvelles bandes apparaissent entre 1550 et 1645 cm<sup>-1</sup>. La désorption du catalyseur sous vide à 150°C pendant une heure (Figure 66 e)) permet de rétablir un spectre similaire au spectre initial (Figure 66 a)), avec peut être une légère diminution de l'intensité de la bande spécifique aux sites de Lewis à 1451 cm<sup>-1</sup>. En conclusion, l'ajout d'hydrogène n'a pas une influence marquée sur la proportion des sites acides de Lewis et des sites acides de Brønsted, bien qu'il y ait eu interaction entre l'hydrogène et les sites de Lewis en cours d'analyse (Figure 66 b), c), d)).

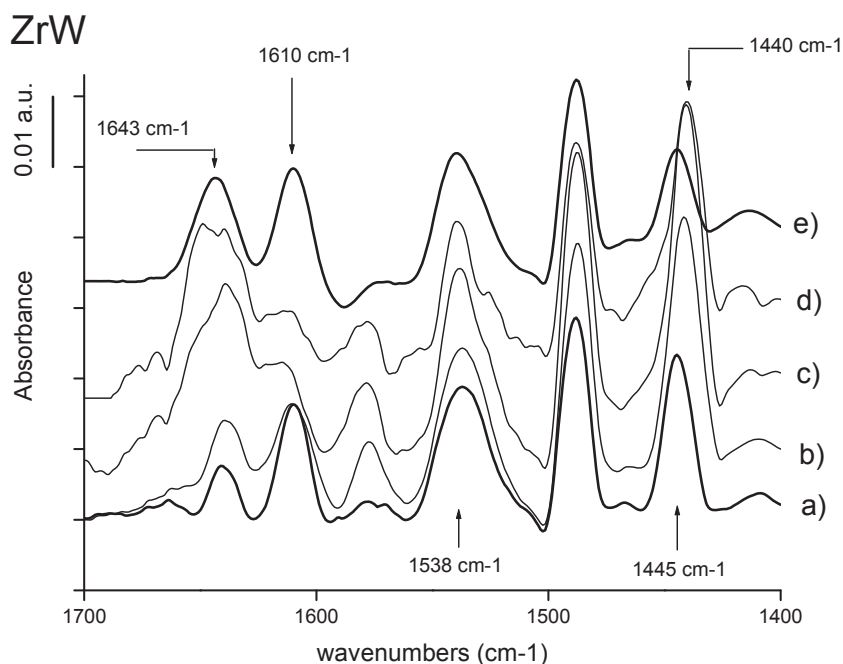
Figure 66 : Spectres IR de l'AIW : a) saturation avec pyridine puis désorption sous vide pendant 1h à 150°C ; b) mise en contact avec 0.01 MPa H<sub>2</sub> puis traitement à 100°C ; c) : traitement à 200°C ; d) : traitement à 300°C ; e) : désorption sous vide à 150°C pendant une heure



Les mêmes analyses ont été réalisées sur ZrW. La Figure 67 présente les différents spectres obtenus après adsorption de pyridine et mise en contact avec de l'hydrogène. Le spectre a) présente les espèces pyridines en interaction avec les sites acides après désorption pendant une heure à 150°C. L'adsorption de pyridine sur la ZrW conduit à l'apparition de bandes intenses dues à la pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis (1445 cm<sup>-1</sup>) et sur les sites acides de Brønsted (1538 et 1643 cm<sup>-1</sup>). Après l'introduction de l'hydrogène et les divers traitements thermiques (Figure 67 b), c), d)), la vibration de la pyridine coordonnée aux sites acides de Lewis est légèrement déplacée de 1445 à 1440 cm<sup>-1</sup>. De même que pour AIW, de nouvelles bandes apparaissent entre 1550 et 1645 cm<sup>-1</sup>, attribuées à la pyridine physisorbée ce qui pourrait résulter d'une interaction de l'hydrogène avec les sites de Lewis en déplaçant la pyridine coordonnée aux sites de Lewis. La désorption de la ZrW à 150°C pendant une heure conduit à un spectre IR différent (Figure 67 e)) de l'initial (Figure 67 a)). Il est à noter que si la bande de vibration la plus caractéristique des sites de Brønsted à 1538 cm<sup>-1</sup> n'est pas changée, nous pouvons néanmoins observer une diminution de la bande spécifique aux sites acides de Lewis à 1445 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une augmentation de la bande dues aux espèces

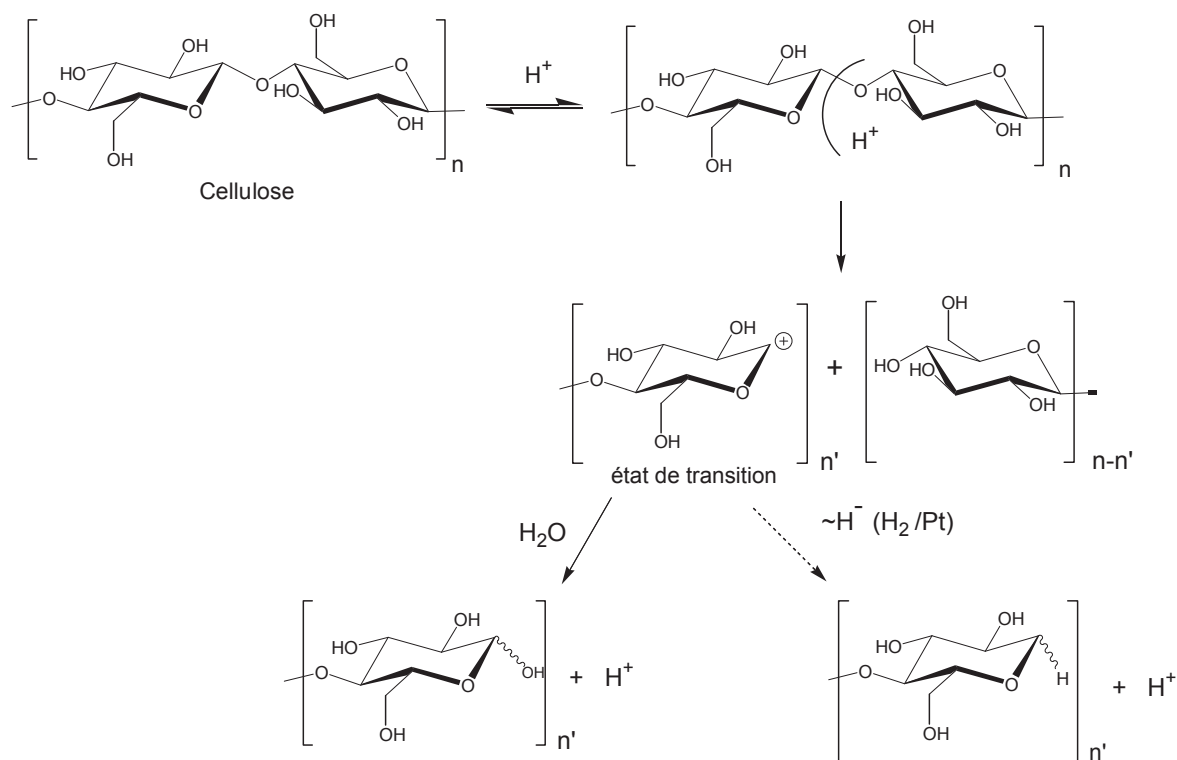
pyridinium à  $1643\text{ cm}^{-1}$ . La formation de sites acides de Brønsted après interaction avec l'hydrogène n'est donc pas exclue, tout du moins en phase gazeuse. Une formation in situ de sites acides de Brønsted en relation avec une légère réduction d'espèces  $\text{WO}_x$  [7] a déjà été admise dans la littérature, mais aussi rejetée par certains auteurs [8].

Figure 67 : Spectres IR de ZrW : a) saturation avec pyridine puis désorption sous vide pendant 1h à  $150^\circ\text{C}$  ; b) mise en contact avec  $0.01\text{ MPa H}_2$  puis traitement à  $100^\circ\text{C}$  ; c) : traitement à  $200^\circ\text{C}$  ; d) : traitement à  $300^\circ\text{C}$  ; e) : désorption sous vide à  $150^\circ\text{C}$  pendant une



L'augmentation de la conversion de la cellulose sous hydrogène en présence de ZrW pourrait être expliquée par la formation in situ de nouveaux sites acides de Brønsted, pouvant dépolymériser la cellulose. Néanmoins, cela n'explique pas la variation de distribution de produits de réaction selon l'atmosphère, en particulier la formation préférentielle de 2,5-hexanedione sous hydrogène en présence de ZrW. Des études précédentes [9,10], dont la notre, ont suggéré que des étapes de transfert d'hydrure promues par le système  $\text{H}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pourraient expliquer l'efficacité du catalyseur sur la conversion de la cellulose (Figure 68).

Figure 68 : Conversion de la cellulose en présence de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous H<sub>2</sub>



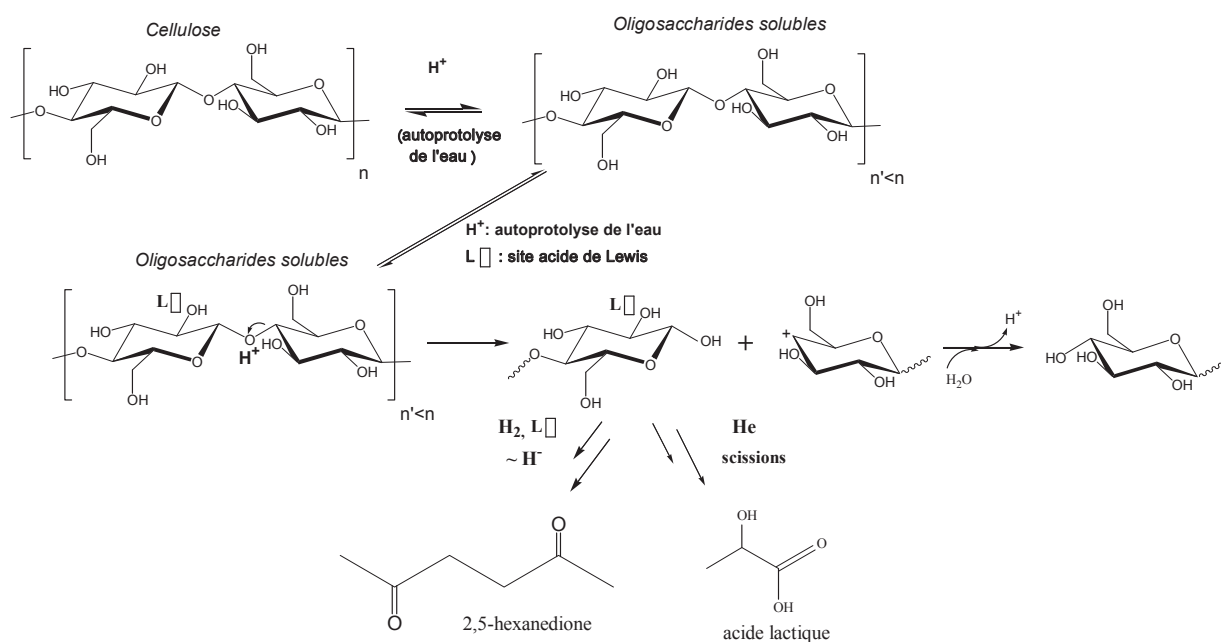
Cela pourrait être de même appliqué pour le système H<sub>2</sub>/sites de Lewis de ZrW, qui pourrait de même promouvoir des transferts d'hydrures rapides dans le milieu réactionnel, limitant ainsi des étapes de dégradation successives à la surface du catalyseur. Ces transferts d'hydrure pourraient donc conduire à la formation de la 2,5-hexanedione, qui est connue dans la chimie des composés furaniques (Figure 69).

Une étude de Kobayashi *et al* <sup>[11]</sup>, sur la conversion de la cellulose en présence d'un catalyseur ruthénium supporté sur nanotubes de carbone (Ru/AC(N)), a mis en évidence des mécanismes de transfert d'hydrogène en utilisant du 2-propanol comme source d'hydrogène. En effet, l'isopropanol peut être déshydrogéné pour former de l'acétone et de l'hydrogène moléculaire :



Les auteurs ont réalisés la transformation de la cellulose en sorbitol/mannitol en présence du catalyseur Ru/AC(N) en travaillant en milieu eau/isopropanol (3 :1). Les résultats indiquent la présence de 15% d'acétone en fin de conversion ainsi qu'un rendement global en sorbitol/mannitol de 47%. Cela indiquerait donc que le catalyseur Ru/AC(N) est actif pour les transferts d'hydrogène.

Figure 69 : Conversion hydrothermale de la cellulose en présence d'hydrogène et de ZrW



Ces travaux nous ont incités à évaluer la conversion de la cellulose en présence du catalyseur ZrW dans un milieu eau/isopropanol (43 ml H<sub>2</sub>O, 22 ml isopropanol) sous atmosphère d'hélium. Le Tableau 28 répertorie les résultats catalytiques obtenus en présence du catalyseur ZrW sous hydrogène, sous hélium en milieu purement aqueux et sous hélium en milieu eau/isopropanol.

La réaction réalisée sous atmosphère d'hélium en présence d'isopropanol a conduit à un très faible rendement en acétone de 0.35% malgré une augmentation de conversion de 42 à 49%. Concernant les produits de conversion, on peut constater que la présence d'isopropanol dans le milieu réactionnel comme source potentielle d'hydrogène ne permet pas d'orienter sélectivement la réaction vers la formation de 2,5-hexanedione. On retrouve donc des rendements similaires en acide lactique et 2,5-hexanedione pour la réaction sous hélium et celle sous hélium et isopropanol.

Tableau 28 : Conversion de la cellulose en présence de ZrW: influence de la présence d'isopropanol dans le milieu réactionnel

	ZrW, He	ZrW, H <sub>2</sub>	ZrW, He, isopropanol
Taux de conversion (%)	42	64.5	49
Rendement en acide lactique (%)	18.5	12	20
Rendement en 2,5-hexanedione (%)	0.5	24.5	0.4

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 65 ml solvant (65 ml H<sub>2</sub>O ou 22 ml isopropanol + 43ml H<sub>2</sub>O), 5 MPa gaz réactionnel, 190°C, 24h

L'absence de formation d'acétone à partir d'isopropanol sous hélium prouve que les réactions de transfert d'hydrogène ne sont pas promues en présence du catalyseur ZrW dans nos conditions de réaction. Cela semblerait donc traduire que la formation de 2,5-hexanedione à partir de la cellulose en présence du système H<sub>2</sub>/ZrW soit promue par des transferts d'hydrure rapides associés aux interactions entre H<sub>2</sub> et les sites de Lewis de ZrW.

#### IV.2. Influence du rapport cellulose/catalyseur AIW

Les tests catalytiques réalisés ont souligné les performances catalytiques des solides acides de Lewis sur la conversion de la cellulose. Néanmoins, les conditions de réaction mettent en œuvre une quantité élevée de catalyseur/cellulose, 42.5%, rapport élevé pour des conversions dites catalytiques. Cette teneur élevée, correspond aux premiers travaux publiés sur le sujet que nous voulions expliciter<sup>[9]</sup>. C'est pourquoi des essais à des teneurs plus basses ont été réalisés en présence de AIW, un des catalyseurs les plus stables et efficaces. Le Tableau 29 présente les taux de conversion obtenus ainsi que les rendements en acide lactique en fonction de trois teneurs en catalyseur : 42.5%, 10%, 4.2%. Le rapport usuel de 42.5% mène à une conversion de 47% de la cellulose sous hélium avec la formation de 28% d'acide lactique. La diminution du pourcentage à 10% et 4.2% a donné des conversions respectives de 46% et 40%. Il est clair que la conversion de la cellulose en présence de AIW n'est pas proportionnelle à la quantité de catalyseur dans le milieu. Cela semble cohérent avec le fait que la dépolymérisation initiale de la cellulose soit initiée par les protons générés in situ par l'eau. C'est l'étape limitante dans tous les cas de figure, le catalyseur AIW n'agirait pas sur cette étape de dépolymérisation mais via la coordination/transformation d'espèces déjà solubilisées, ce qui conduirait à déplacer la transformation globale. Nous pouvons de plus remarquer que la formation d'acide lactique en présence de AIW reste majoritaire,

puisque des rendements respectifs de 20% et 18% sont obtenus avec les teneurs les plus faibles en catalyseurs, 10 et 4.2%. On peut rappeler que la conversion non catalytique de la cellulose conduit à la formation de 4% d'acide lactique seulement pour une conversion de la cellulose de 32%. Ainsi, la diminution du nombre de sites acides de Lewis dans le milieu d'un facteur 10 (rapports cellulose/AIW de 42.5% à 4.2%) conduit à une baisse de la formation d'acide lactique, mais la sélectivité reste supérieure à 40%, contre seulement 12% en absence d'acide solide de Lewis.

*Tableau 29 : Conversion de la cellulose : influence du rapport cellulose/catalyseur*

Rapport AIW/cellulose (%)	Taux conversion cellulose (%)	Rendement acide lactique (%)	Sélectivité acide lactique (%)
42.5	47	28	59
10	46	20	43
4.2	40	18	45
(sans catalyseur)	32	4	12

*Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6g cellulose microcristalline Sigmacell, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5MPa He, 190°C, 24h*

### **1.2. Influence de la teneur en tungstène du catalyseur AIW**

En maintenant la teneur en AIW à la valeur standard de 42.5%, nous avons étudié l'impact de la teneur en tungstène au sein de l'alumine modifiée. AIW utilisée dans les tests catalytiques précédents présente une teneur en tungstène de 19%. Deux autres AIW ont été testées, avec des teneurs en tungstène de 5 et 10%. Les résultats présentés dans le Tableau 30 montrent que la teneur en tungstène du catalyseur n'est pas directement proportionnelle au taux de conversion et les sélectivités restent du même ordre de grandeur. De plus, le test catalytique réalisé en présence de AIW à 5% de W mène à un taux de conversion de 35%, soit quasiment similaire à celui obtenu sans catalyseur. Néanmoins, un rendement de 19% est obtenu en acide lactique, soit une sélectivité de 54%, contre seulement 12 % de sélectivité pour la réaction sans catalyseur.

Ces données confirment donc que les solides acides de Lewis ont un rôle catalytique sur la sélectivité de la réaction sur les composés intermédiaires solubles issus de la dépolymérisation de la cellulose induite par les protons du milieu aqueux.

Tableau 30 : Conversion de la cellulose en présence de AIW à différentes teneurs en W

Teneur en W (% pds)	Taux conversion cellulose (%)	Rendement acide lactique (%)	Sélectivité acide lactique (%)
19	47	28	59
10	37	23	62
5	35	19	54

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g AIW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa gaz réactionnel, 190°C, 24h

### I.3. Influence de la nature cristalline de la cellulose

Nous avons montré dans le Chapitre C que la nature cristalline de la cellulose a un impact direct sur sa réactivité dans le milieu réactionnel. En effet, un prétraitement mécanique de la cellulose conduit à abaisser son taux de cristallinité, responsable de sa résistance à sa dépolymérisation. Un abaissement de la cristallinité de 40% de la cellulose Sigmacell avait en effet conduit une augmentation de sa conversion de 32% à 48%, dans nos conditions standard, sans catalyseur.

Nous venons de montrer que l'ajout d'un catalyseur dans le milieu réactionnel tel que les acides solides de Lewis a un impact positif sur la conversion de la cellulose non broyée. Un test de conversion en présence de AIW avec une teneur de 5% de tungstène a donc été réalisé sur de la cellulose Sigmacell préalablement broyée pendant 40 minutes (taux cristallinité : 33%). Le Tableau 31 regroupe les résultats obtenus sur la cellulose Sigmacell non broyée et broyée en présence ou non de AIW 5%W. La conversion de la cellulose non broyée en présence de AIW 5%W mène à un rendement de 19% en acide lactique pour une conversion de 35%. La réaction réalisée à partir de cellulose broyée conduit à une conversion de 41%, soit une augmentation de 6% de conversion par rapport au test de cellulose non broyée. On observe de plus des rendements similaires à partir des deux celluloses (19-20%). La sélectivité en acide lactique engendrée par la présence de AIW sur les espèces solubilisées n'est donc pas améliorée de manière significative par le broyage de la cellulose.

Il semble donc que le prétraitement mécanique de la cellulose n'ait que peu d'effet sur la solubilisation de la cellulose en présence d'un acide de Lewis solide, contrairement au cas de la dépolymérisation promue par une acidité de Brønsted homogène, provenant de l'autoprotolyse de l'eau. On peut alors penser qu'il agit directement sur la dépolymérisation en coopération avec les protons générés in situ, et que les étapes de dissolution et de transformation sont étroitement liées.



Tableau 31 : Conversion de cellulose broyée et non broyée : influence de l'ajout d'AIW

Nature de la cellulose	Catalyseur	Taux de conversion cellulose (%)	Rendement acide lactique (%)	Sélectivité acide lactique (%)
Non broyée	-	32	4	12
Broyée	-	48	7	14
Non broyée	AIW (5%W)	35	19	54
Broyée	AIW (5%W)	41	20	49

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g AIW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C, 24h

## V. CONCLUSION

Le chapitre précédent avait mis en lumière le rôle prépondérant du milieu aqueux sur la dépolymérisation de la cellulose à 190°C, grâce à l'acidité de Brønsted (ions hydroxonium) générée in situ par l'autoprotolyse de l'eau. Dans cette partie, la conversion hydrothermale de la cellulose a été étudiée en présence de catalyseurs acides solides ayant différentes propriétés physico-chimiques et acides.

L'ajout d'un catalyseur solide ayant majoritairement une acidité de Brønsted (C-SO<sub>3</sub>H, Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) ne permet pas d'augmenter la conversion de la cellulose. En revanche, on observe un changement dans la distribution des produits de conversion, avec une formation importante des acides lévulinique et formique, ainsi que d'OPS dans le milieu réactionnel. La teneur importante en OPS observée en présence des solides acides de Brønsted montre des réactions de transformation poussées de la cellulose. L'ajout d'une acidité de Brønsted solide, en complément de l'acidité de Brønsted généré in situ par le milieu aqueux, ne permet donc pas d'orienter sélectivement la réaction de conversion de la cellulose, et de pousser l'équilibre de la réaction. Les solides acides de Brønsted se révèlent de plus instables en conditions hydrothermales.

La présence de catalyseurs ayant une acidité de Lewis très prononcée (ZrW, AIW, AlSn) a une forte influence sur la conversion de la cellulose. Leur présence dans le milieu réactionnel conduit de façon sélective à la formation d'acide lactique, tout en augmentant significativement le taux de conversion de la cellulose. De plus, la teneur en OPS est largement réduite en présence de solides 100% acides de Lewis. Les solides acides de Lewis testés se révèlent de plus relativement stables en conditions hydrothermales et gardent leur

activité catalytique (formation sélective d'acide lactique) à faible ratio massique catalyseur/cellulose dans le milieu réactionnel. Il a été montré que les performances remarquables des acides de Lewis solides ne s'opéraient qu'à 190°C, en coopération avec les protons issus de l'autoprotolyse de l'eau. Cela donne une indication sur le mode d'action des solides acides de Lewis, qui doivent intervenir sur les composés solubles issus de la dépolymérisation de la cellulose promue par les protons générés in situ.

Comme discuté dans le chapitre A, les données de la littérature sur la conversion hydrothermale de la cellulose mettent en exergue l'efficacité de catalyseurs métalliques, monofonctionnel (Ru/C) ou bifonctionnel (Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/W<sub>2</sub>C-CA). C'est pourquoi le chapitre suivant traitera de l'apport sur la conversion de la cellulose d'une phase métallique supportée sur quelques solides acides étudiés dans ce chapitre.

## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C.A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354
- [2] K.-i. Shimizu, H. Furukawa, N. Kobayashi, Y. Itaya, A. Satsuma, *Green Chem.* 11 (2009) 1627-1632.
- [3] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, *Green Chem.* 10 (2008) 1033-1037.
- [4] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787-12793.
- [5] X. Qian, M.R. Nimlos, M. Davis, D.K. Johnson, M.E. Himmel, *Carbohydr. Res.* 340 (2005) 2319-2327.
- [6] M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Carbon* 47 (2009) 2281-2289.
- [7] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, *J. Phy. Chem. B* 103 (1999) 630-640.
- [8] S. Kuba, P. Lukinskas, R.K. Grasselli, B.C. Gates, H. Knözinger, *J. Catal.* 216 353-361.
- [9] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed* 45 (2006) 5161-5163.
- [10] V. Jollet, F. Chambon, F. Rataboul, A. Cabiac, C. Pinel, E. Guillon, N. Essayem, *Green Chem.* (2009) 2052-2060.
- [11] H. Kobayashi, H. Matsushashi, T. Komanoya, K. Hara, A. Fukuoka, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2366-2368.

## **E. CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE METALLIQUE**

<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>147</b>
<b>II. PROPRIETES STRUCTURALES DES CATALYSEURS METALLIQUES.....</b>	<b>148</b>
II.1. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET ACIDES DES CATALYSEURS METALLIQUES .....	148
II.2. ANALYSES MET DES PARTICULES METALLIQUES .....	149
<b>III. CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE METALLIQUE.....</b>	<b>151</b>
III.1. EFFET DE L'AJOUT D'UNE PHASE METALLIQUE SUR LA CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	151
III.2. EFFET DE L'AJOUT D'UNE PHASE METALLIQUE SUR LA DISTRIBUTION DES PRODUITS DE CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	152
<b>IV. ETUDE DE LA STABILITE HYDROTHERMALE DES CATALYSEURS METALLIQUES .....</b>	<b>156</b>
IV.1. ANALYSES ELEMENTAIRES : LIXIVIATION DES ELEMENTS EN PHASE LIQUIDE.....	156
IV.2. ANALYSES MET : RECHERCHE DU FRITTAGE EVENTUEL DES PARTICULES METALLIQUES .....	157
IV.3. TEST DE RECYCLAGE AVEC LE CATALYSEUR PT/ALW .....	159
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>161</b>
<b>VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>162</b>

## I. INTRODUCTION

La conversion par catalyse acide de la cellulose a conduit à des résultats intéressants et nouveaux dans le cas des solides acides de Lewis capables d'augmenter significativement la conversion de la cellulose en faveur de la formation préférentielle d'acide lactique. Les données de la littérature mettent aussi en exergue l'efficacité des catalyseurs métalliques sur la conversion de la cellulose. L'efficacité de plusieurs catalyseurs métalliques a été décrite par les équipes pionnières dans le domaine, ces catalyseurs sont Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[1]</sup>, Ru/C<sup>[2]</sup>, Ru/nanotubes de carbone<sup>[3]</sup>, Ni/WC (nickel supporté sur carbure de tungstène)<sup>[4]</sup>. L'ensemble de ces catalyseurs, excepté le catalyseur Ni/WC, mène à la formation d'hexitols, tels que le sorbitol ou le mannitol. Ces études ont été réalisées dans des conditions opératoires parfois sévères, à des températures comprises entre 190°C et 245°C, sous 5 MPa d'hydrogène.

La propriété hydrogénante des métaux nobles Pt et Ru est supposée être un des paramètres influents sur la formation de ces produits hydrogénés. De plus, la structure mésoporeuse du support pourrait faciliter la conversion de la cellulose. Dans le cas du catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il a été proposé que la présence d'une phase métallique permettait aussi de dissocier hétérolytiquement l'hydrogène sur la surface du catalyseur, pouvant fournir des protons. Dans le cas du catalyseur Ni/WC, le produit majoritaire de conversion est l'éthylène glycol, témoignant la présence de réactions d'hydrogénolyse de polyols intermédiaires.

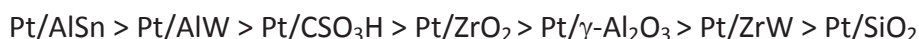
Pour évaluer l'impact d'une catalyse métallique, nous nous sommes concentrés dans un premier temps sur le platine, métal fortement hydrogénant, dispersé sur des supports conventionnels, SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et sur des solides d'acidité forte et de nature différente, sélectionnés suite à notre étude sur la conversion de la cellulose par catalyse monofonctionnelle acide (chapitre D).

## II. PROPRIETES STRUCTURALES DES CATALYSEURS METALLIQUES

### II.1. Propriétés physico-chimiques et acides des catalyseurs métalliques

Le Tableau 32 regroupe l'ensemble des caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs métalliques étudiés. Tous les catalyseurs métalliques sont chargés aux alentours des 2% en poids en platine, excepté pour le catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, synthétisé par l'IFPEN, et chargé à 2.5% pds en platine. En raison de supports différents, nous pouvons observer un large panel en termes de surface spécifique et de nombre total de sites acides. Le catalyseur avec la plus grande surface spécifique est Pt/CSO<sub>3</sub>H (359m<sup>2</sup>/g), avec une densité de sites acides de 3  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>. Le catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub> a aussi une surface spécifique importante (297 m<sup>2</sup>/g), mais c'est aussi celui qui possède la plus faible densité de sites acides (0.2  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>), en accord avec la neutralité du support silice.

Le catalyseur avec la plus faible surface spécifique est Pt/ZrO<sub>2</sub> avec 45 m<sup>2</sup>/g, mais avec néanmoins une densité de sites acides conséquente (2.5  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>). Un classement des catalyseurs en fonction de leur densité de sites acides peut donc être établi :



On peut rappeler que le nombre total de sites acides a été déterminé par adsorption d'ammoniac suivie par analyse thermo-gravimétrique. Les caractéristiques détaillées des supports acides utilisés pour les catalyseurs métalliques sont détaillées dans le chapitre D.

Tableau 32 : Caractéristiques physico-chimiques et acides des catalyseurs métalliques étudiés

CATALYSEURS	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Teneur Pt (% pds)	Nombre total de sites acides ( $\mu$ mol/g) <sup>(a)</sup>	Densité de sites acides ( $\mu$ mol/m <sup>2</sup> )	Teneur acidité L ou B (%) <sup>(b)</sup>
Pt/SiO <sub>2</sub> Silice amorphe	297	1.82	54	0.2	-
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alumine gamma	208	2.5	425	2.0	85% L
Pt/ZrO <sub>2</sub> Zircone monoclinique	45	1.99	112	2.5	-
Pt/ZrW Zircone tétragonale	98	2.01	125	1.3	78%L
Pt/AlW Alumine gamma	235	1.99	722	3.1	100% L
Pt/AlSn Alumine gamma	163	2.04	697	4.3	100% L
Pt/CSO <sub>3</sub> H	359	2.01	1095	3.0	100% B

(a) : nombre total de sites acides quantifié par adsorption d'ammoniac à 80°C suivie par ATG

(b) : nature des sites acides identifiée par adsorption de pyridine suivie par spectroscopie infra rouge

## II.2. Analyses MET des particules métalliques

Les analyses par microscopie électronique à transmission (MET) des catalyseurs métalliques permettent d'avoir des informations sur la dispersion du platine sur les différents supports en calculant un diamètre moyen des particules métalliques.

Le Tableau 33 présente les clichés MET de l'ensemble des catalyseurs métalliques étudiés, excepté pour Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalyseur fourni et caractérisé par l'IFPEN. De manière générale, le platine est réparti de façon homogène sur tous les supports, avec néanmoins des tailles de particules plus ou moins importantes. Le diamètre moyen le plus élevé concerne Pt/SiO<sub>2</sub>, avec une valeur de 4.6 nm (D= 25%). Cela reste néanmoins une dispersion raisonnable pour du platine sur support silice, difficile à disperser en absence d'interaction forte avec le support. Les catalyseurs Pt/ZrO<sub>2</sub>, Pt/ZrW, et Pt/AlW présentent des petites tailles de particules, respectivement 1.6, 1.4 et 1.1 nm (D=70, 80 et 100%).

Le catalyseur Pt/AlSn est particulier, puisqu'il présente à la fois des particules métalliques Pt avec une taille moyenne de 2.3 nm (D=49%), mais aussi des particules d'alliage PtSn de diamètre proche de 10 nm. Cet alliage a sûrement été formé pendant la phase de traitement thermique à 500°C sous azote pour décomposer le précurseur de platine. Enfin, la mesure de dispersion par titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> du catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a montré une dispersion de 79 %, soit un diamètre moyen de particule de 1.4 nm (IFPEN).

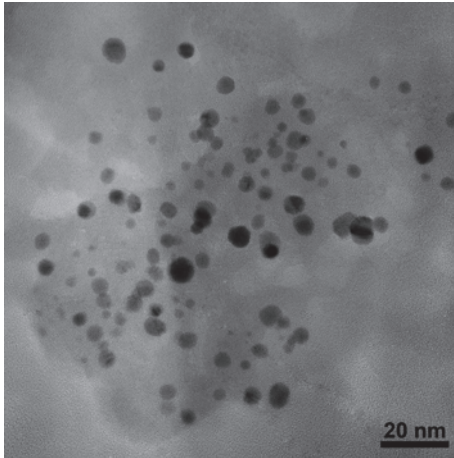
Le catalyseur Pt/CSO<sub>3</sub>H a quant à lui une distribution de taille de particules particulière, avec une répartition homogène des particules et une taille moyenne de 2.3 nm, mais qui présente néanmoins des particules métalliques à la fois sous forme sphérique et sous forme cubique. Les particules cubiques de platine présentent par ailleurs un diamètre de taille de particules plus important que les particules métalliques sphériques (6 nm). Deux distributions de taille de particules sont donc observées.

Les catalyseurs métalliques ont donc une gamme peu étendue de dispersion du Pt sur supports alumine ou zircone, allant d'un diamètre moyen de particules de 1.1 à 1.6 nm. Seul le solide Pt/SiO<sub>2</sub> présente des particules nettement plus larges, de 4,6nm. La synthèse des catalyseurs métalliques avait comme objectif d'obtenir des dispersions homogènes du Pt, sur des supports neutres tels que la silice ou des supports amphotères tels que l'alumine. Néanmoins, l'influence de la disparité relative de dispersion du platine sur l'ensemble des supports sera à prendre en compte dans l'analyse des résultats catalytiques.

Tableau 33 : Clichés MET des catalyseurs métalliques étudiés

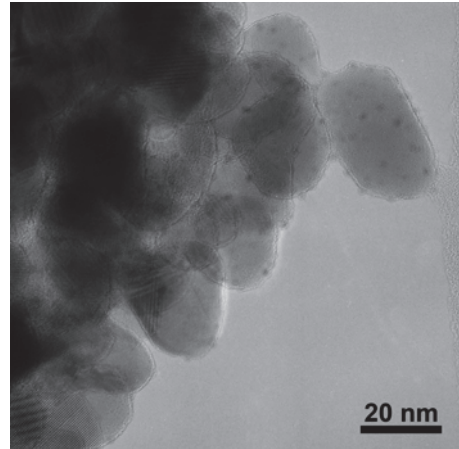
Pt/SiO<sub>2</sub>

Diamètre moyen particule : 4.6 nm



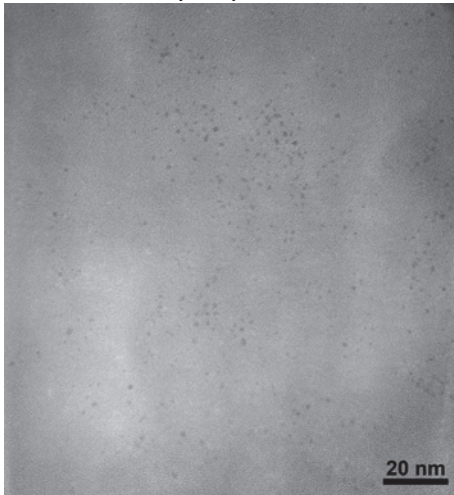
Pt/ZrO<sub>2</sub>

Diamètre moyen particule : 1.6 nm



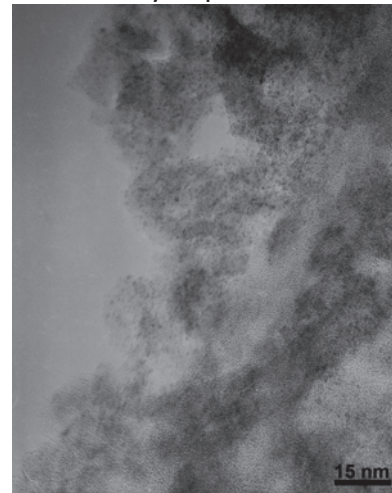
Pt/ZrW

Diamètre moyen particule : 1.4 nm



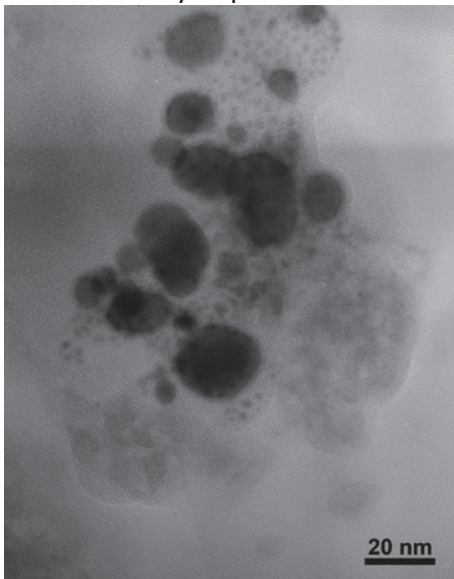
Pt/AlW

Diamètre moyen particule : 1.1 nm



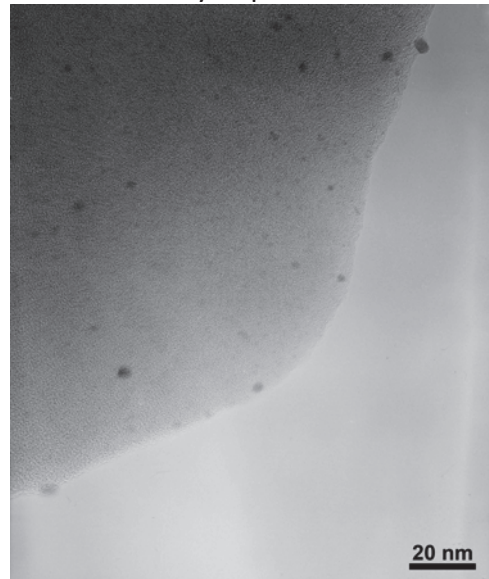
Pt/AlSn

Diamètre moyen particule : 2.3 nm



Pt/CSO<sub>3</sub>H

Diamètre moyen particule : 2.3 nm



### III. CONVERSION DE LA CELLULOSE PAR CATALYSE METALLIQUE

#### III.1. Effet de l'ajout d'une phase métallique sur la conversion de la cellulose

Les réactions de conversion catalytique de la cellulose se sont déroulées dans nos conditions standard à 190°C, pendant 24h sous 5 MPa d'hydrogène. Le rapport cellulose/catalyseur a de même été maintenu à 42% pds. Le Tableau 34 regroupe les résultats obtenus concernant les taux de conversion en présence des catalyseurs métalliques, en comparaison avec les résultats obtenus sans phase métallique sous atmosphère d'hydrogène (chapitre D).

De manière générale, l'ajout d'une phase métallique sur le support a un effet bénéfique sur la conversion de la cellulose, excepté pour les supports  $\text{SiO}_2$ , ZrW et  $\text{CSO}_3\text{H}$ . On peut néanmoins noter que ZrW a un comportement particulier en fonction de l'atmosphère de la réaction, étant moins performant sous hélium (taux de conversion : 42%) que sous hydrogène (taux de conversion : 65%). L'apport d'une phase métallique comme le Pt sur ZrW n'a que peu d'influence sur la conversion de la cellulose, l'interaction de l'hydrogène avec les sites de Lewis de ZrW ayant déjà un effet promoteur sur la conversion de la cellulose.

Néanmoins, une étude approfondie de la distribution des produits de réaction reste à effectuer pour témoigner de l'efficacité ou non de l'ajout du Pt sur ZrW. On peut cependant remarquer l'apport bénéfique du platine sur le support  $\text{ZrO}_2$ , avec une hausse de la conversion de 12 pts (43% pour  $\text{ZrO}_2$ , 55% pour  $\text{PtZrO}_2$ ).

Concernant les supports  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CSO}_3\text{H}$ , l'ajout d'une phase métallique ne semble pas augmenter et semble même diminuer la conversion de la cellulose, ce qui est un résultat inattendu.

Avec le catalyseur  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , une conversion sensiblement plus élevée est observée en présence de la phase métallique, avec une hausse de conversion de 27.5 pts par rapport au support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Concernant les catalyseurs métalliques associés à une forte acidité de Lewis, on peut observer l'effet bénéfique de l'ajout de Pt par rapport au support seul, avec respectivement une conversion de 63% et 70% pour  $\text{Pt}/\text{AlSn}$  et  $\text{Pt}/\text{AlW}$ , soient des hausses de conversion de 17 et 15 pts en comparaison avec leur support seul.



Le catalyseur Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, révélé par l'étude de Fukuoka et al <sup>[1]</sup>, montre lui aussi une meilleure performance catalytique par rapport au support seul  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, avec un taux de conversion de la cellulose de 62%, soit une hausse de conversion de 27 pts. Ce taux de conversion est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats de l'étude de Fukuoka <sup>[1]</sup>.

Tableau 34 : Taux de conversion de la cellulose en présence des catalyseurs métalliques et en présence des supports acides

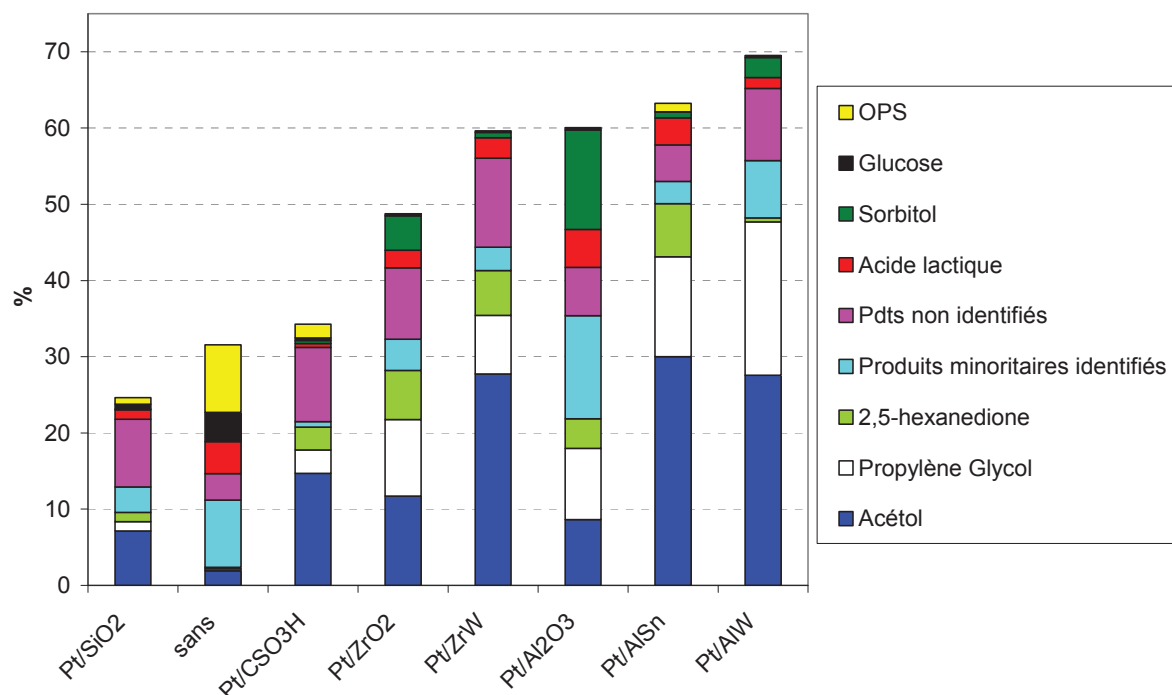
Catalyseur	Taux de conversion (%)	Hausse de la conversion due à l'ajout de phase métallique sur le support (pts)
Sans catalyseur	32	-
SiO <sub>2</sub>	39	-
Pt/SiO <sub>2</sub>	28	-
CSO <sub>3</sub> H	37	-
Pt/CSO <sub>3</sub> H	35	-
ZrO <sub>2</sub>	43	12
Pt/ZrO <sub>2</sub>	55	
ZrW	65	-
Pt/ZrW	59	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	26.7
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	
AlSn	46	17.3
Pt/AlSn	63	
AlW	55	15
Pt/AlW	70	

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h

### III.2.Effet de l'ajout d'une phase métallique sur la distribution des produits de conversion de la cellulose

L'ajout d'une phase métallique sur des supports acides se révèle avoir un impact positif sur la conversion de la cellulose. Le chapitre D a montré la sélectivité remarquable en acide lactique des catalyseurs monofonctionnels acides, particulièrement marquée avec les acides de Lewis ZrW, AlW et AlSn. La Figure 70 regroupe les distributions des produits de conversion de la cellulose obtenues en présence des catalyseurs métalliques, ainsi que la distribution des produits de conversion de la cellulose sans catalyseur.

Figure 70 : Distribution des produits de conversion de la cellulose en présence des catalyseurs métalliques



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h

La conversion non catalytique de la cellulose ne permet pas la formation sélective de produits valorisables, avec la présence de 4% de glucose et 4% d'acide lactique. La plupart des catalyseurs métalliques sont aussi efficaces en terme de hausse de conversion qu'en terme de sélectivité de réaction. Notons néanmoins la faible efficacité des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> et Pt/CSO<sub>3</sub>H, qui ne tendent pas à augmenter la conversion de la cellulose, mais qui semblent tout de même orienter la réaction vers la formation d'acétol à hauteur respectivement de 7% et 15%. La taille des particules de Pt, plus importante sur SiO<sub>2</sub> en est peut être la raison.

En général, des proportions significatives en acétol et propylène glycol sont observées avec tous les catalyseurs. Mais on peut observer que les rendements en acétol sont particulièrement importants avec des supports fortement acides : Pt/ZrW, Pt/AlSn et Pt/AlW. De toute évidence, cette sélectivité en acétol est liée à la nature et/ou à la densité des sites acides de Lewis.

Par ailleurs, la présence de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a pour effet d'augmenter la conversion de la cellulose mais en faveur cette fois ci du sorbitol, avec un rendement de 19%, confirmant l'étude de Fukuoka *et al* <sup>[1]</sup>. On peut aussi observer des teneurs non négligeables de 9% à la fois en acétol et en propylène glycol. On peut donc penser que l'alumine a un rôle majeur dans la formation du sorbitol, freinant la réaction de dégradation du glucose en acétol et propylène glycol en faveur de son hydrogénation directe. Dans tous les cas, l'ajout d'une phase métallique sur un support acide a pour effet de favoriser la formation d'acétol et de propylène glycol, et ceci en défaveur de l'acide lactique (composé majoritaire lors de la conversion de la cellulose par catalyse acide (Lewis) monofonctionnelle), par des mécanismes réactionnels différents.

Le Tableau 35 présente les rendements en acide lactique, acétol et propylène glycol obtenus lors des conversions de la cellulose en présence des catalyseurs métalliques ainsi qu'en présence des catalyseurs monofonctionnels acides associés.

*Tableau 35 : Rendements en acide lactique, acétol et propylène glycol après conversion catalytique et non catalytique de la cellulose*

Entrée	Catalyseur	Acide lactique (%)	Acétol (%)	Propylène glycol (%)	Somme rdts en C <sub>3</sub> (%)
1	Sans	4	2	0.3	6.3
2	SiO <sub>2</sub>	8.5	7	0	15.5
	Pt/SiO <sub>2</sub>	1.2	7	1.2	9.4
3	ZrO <sub>2</sub>	4	12	3.6	19.6
	Pt/ZrO <sub>2</sub>	2.3	12	10	24.3
4	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	9	1	13.5
	Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	9	9	23
5	ZrW	14	7	0	21
	Pt/ZrW	2.7	28	8	39
6	AlSn	26	1.5	0	39
	Pt/AlSn	3.5	30	13	46.5
7	AlW	28	3	0	31
	Pt/AlW	2	28	20	50
8	CSO <sub>3</sub> H	4	2	0	6
	Pt/CSO <sub>3</sub> H	0.5	15	3	18.5

*Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h*

De manière générale, nous pouvons voir que l'ajout d'une phase métallique sur des supports faiblement (excepté  $\text{SiO}_2$ ) ou fortement acides de Lewis conduit non seulement à une augmentation de la conversion de la cellulose, mais aussi à une augmentation des rendements en molécules potentiellement valorisables à 3 carbones, comme l'acétol et le propylène glycol.

Les oxydes non modifiés  $\text{ZrO}_2$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  forment l'acide lactique, l'acétol et le propylène glycol, sans sélectivité particulière (Entrées 3 et 4 Tableau 35). L'ajout d'une phase métallique sur  $\text{ZrO}_2$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  conduit à une hausse de conversion mais pas à une hausse de sélectivité de l'un de ces trois composés.  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$  conduit à des rendements en acide lactique, acétol et propylène glycol de respectivement 2.3, 12 et 10%, et  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  à 5, 9 et 9%, ce dernier forme aussi 13% de sorbitol, suggérant l'intervention de mécanismes réactionnels distincts pour ces deux supports  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . La balance sites acides/sites basiques pourrait être une explication de ces résultats.

Les oxydes modifiés, caractérisés par une acidité de Lewis forte,  $\text{ZrW}$ ,  $\text{AlW}$  et  $\text{AlSn}$ , conduisent à une formation très sélective d'acide lactique, avec une faible formation d'acétol (Entrées 5, 6 et 7 Tableau 35). L'ajout du platine mène à un changement drastique de sélectivité de la réaction, avec des rendements élevés en acétol et propylène glycol. Des rendements globaux en molécules  $\text{C}_3$  (principalement acétol et propylène glycol) de 39, 46.5 et 50% sont atteints pour  $\text{Pt}/\text{ZrW}$ ,  $\text{Pt}/\text{AlSn}$  et  $\text{Pt}/\text{AlW}$ . Cela montrerait donc que l'ajout d'une phase métallique a pour effet de passer sélectivement de l'acide lactique vers l'acétol et le propylène glycol, indiquant un schéma réactionnel totalement différent, l'acétol en particulier ne pouvant être considéré comme un produit issu de l'hydrogénation de l'acide lactique.

Concernant le support ayant une acidité de Brønsted forte  $\text{CSO}_3\text{H}$  (Entrée 8, Tableau 35), de faibles rendements en molécules  $\text{C}_3$  sont atteints en absence de Pt, avec 4% d'acide lactique et 2% d'acétol, soit un totale de 6% en molécules valorisables  $\text{C}_3$ . L'ajout d'une phase métallique sur  $\text{CSO}_3\text{H}$  conduit aussi à une formation sélective d'acétol avec un rendement de 15% et une sélectivité de 43% (taux de conversion de seulement 35%).

## IV. ETUDE DE LA STABILITE HYDROTHERMALE DES CATALYSEURS METALLIQUES

### IV.1. Analyses élémentaires : lixiviation des éléments en phase liquide

Les résultats des tests catalytiques réalisés se sont révélés intéressants et pour certains inattendus. Dans le but de valider si ces résultats ne sont attribuables qu'à une catalyse hétérogène, des analyses de lixiviation des éléments constitutifs des catalyseurs ont été réalisées sur les phases liquides réactionnelles (Tableau 36).

Tableau 36 : Analyses de la lixiviation des catalyseurs dans le milieu réactionnel après conversion de la cellulose

Catalyseur	% en pds élément lixivié par rapport au % poids de l'élément du solide neuf
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt : < 0.05
Pt/AlW	W : 0.8 Pt : < 0.05
Pt/ZrW	Pt : < 0.05 W : 3.5
Pt/AlSn	Pt : < 0.05 Sn : 0.12
Pt/SiO <sub>2</sub>	Pt : 0.25 Si : 6
Pt/CSO <sub>3</sub> H	Pt : < 0.05 S : 7%
Pt/ZrO <sub>2</sub>	Pt : 0.1

Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell, 0.68 g catalyseur, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h

Les catalyseurs Pt/AlW, Pt/ZrW, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/AlSn et Pt/ZrO<sub>2</sub> se révèlent être stables en milieu hydrothermal, avec de très faibles teneurs en éléments lixiviés. Le platine dispersé sur support neutre, Pt/SiO<sub>2</sub>, présente par contre une lixiviation de 6% de son silicium.

Le catalyseur Pt/CSO<sub>3</sub>H est relativement instable en milieu hydrothermal, avec une perte de 7% du soufre en solution, et par contre moins de 0.05% de platine. La perte en soufre se révèle néanmoins beaucoup moins importante que lors du test en présence du support acide seul CSO<sub>3</sub>H, dont le soufre se lixivait à hauteur de 45%. On peut penser que le traitement thermique utilisé pour décomposer le précurseur de platine a contribué à éliminer les espèces S les moins stables.

## IV.2. Analyses MET : recherche du frittage éventuel des particules métalliques

Les résultats d'analyse de lixiviation ont montré que les particules métalliques étaient peu sujettes à une lixiviation dans le milieu réactionnel, excepté pour Pt/SiO<sub>2</sub> et Pt/ZrO<sub>2</sub>. Néanmoins, le phénomène de frittage des particules est possible en conditions hydrothermales, et pourrait entraver d'éventuels recyclages. Le Tableau 37 regroupe le diamètre moyen de particules métalliques avant et après réaction.

Tableau 37 : Diamètres moyens des particules de platine des catalyseurs métalliques avant et après conversion de la cellulose

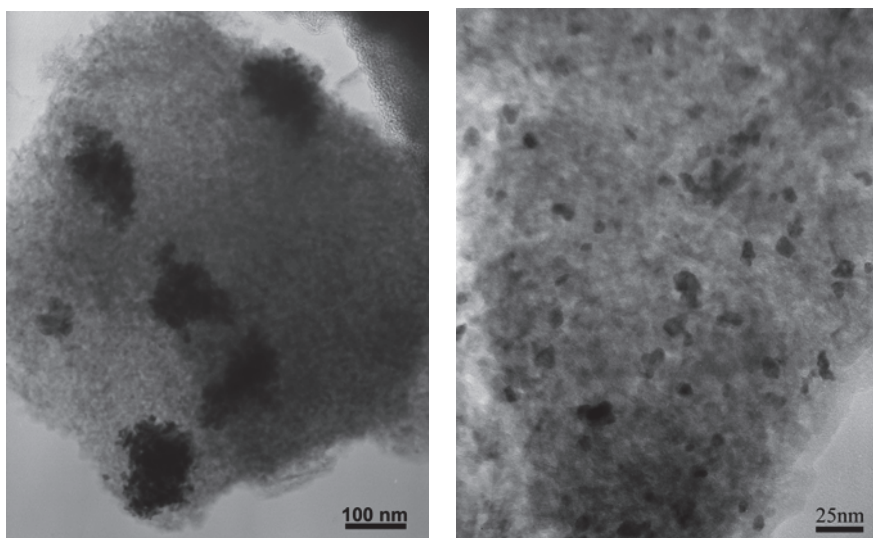
Catalyseurs	D moyen de particules Pt avant réaction (nm)	D moyen de particules Pt après réaction (nm)	Homogénéité de la dispersion du Pt
Pt/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4	2.3	Bonne
Pt/AlW	1.1	2.1	Bonne
Pt/ZrW	1.4	2.5	Chapelet de particules
Pt/AlSn	2.3	6.0	Bonne
Pt/SiO <sub>2</sub>	4.6	5.0	Bonne
Pt/CSO <sub>3</sub> H	2.3	2.7	Mauvaise
Pt/ZrO <sub>2</sub>	1.6	2.2	Bonne

Dans la majorité des cas (excepté pour les catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub>, Pt/CSO<sub>3</sub>H et Pt/ZrW), on peut observer un frittage des particules métalliques après réaction, mais gardant néanmoins une bonne homogénéité de taille. Le frittage est néanmoins léger dans le cas de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/AlW et PtZrO<sub>2</sub>, avec une augmentation de la taille des particules entre 0.6 et 1.2 nm.

Le catalyseur Pt/SiO<sub>2</sub> semble quant à lui plutôt stable, avec une augmentation du diamètre moyen de seulement 0.4 nm et une homogénéité conservée après réaction. Le catalyseur Pt/AlSn est délicat à analyser, étant donné la présence à la fois de particules de platine pur et de particules d'alliage PtSn.

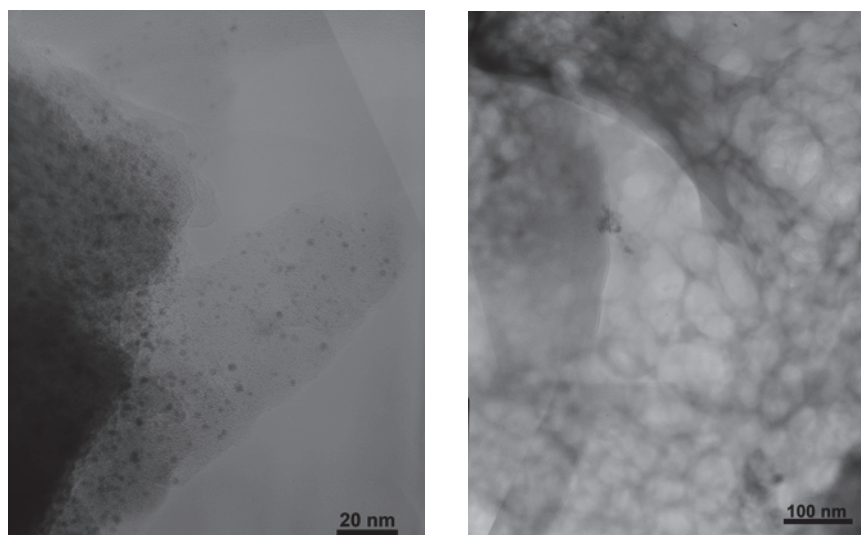
Avant réaction, les clichés MET permettaient d'identifier distinctement les deux types de particules, ce qui n'est pas le cas avec les clichés réalisés sur le catalyseur usagé. On distingue globalement des tailles de particules aux alentours des 6 nm, montrant un frittage des particules observées (Figure 71).

Figure 71 : Clichés MET de Pt/AlSn après conversion de la cellulose



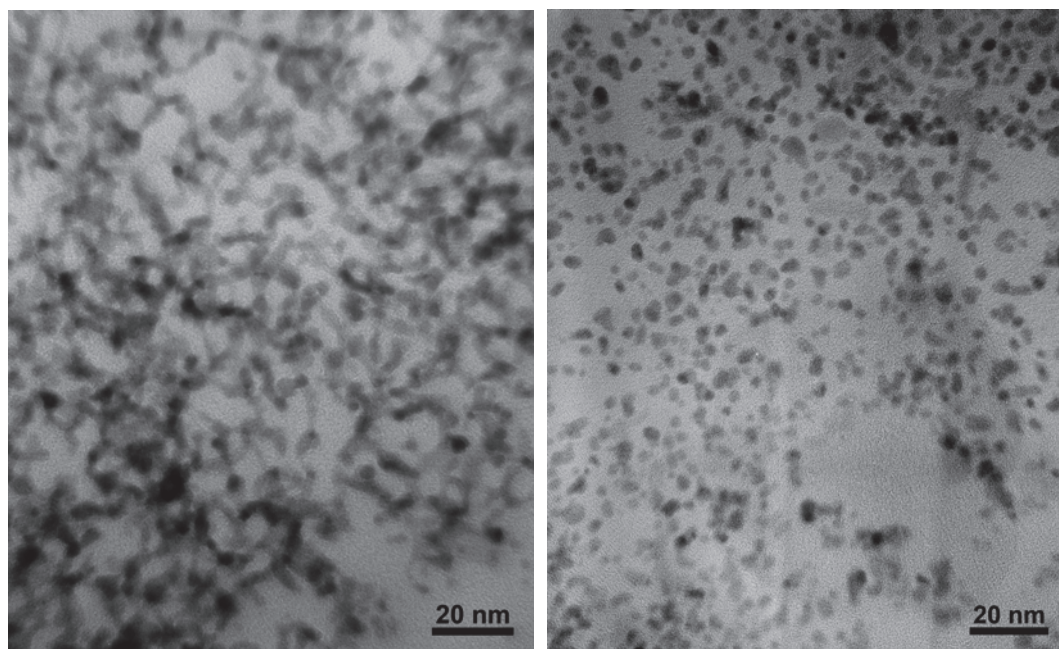
Le catalyseur Pt/CSO<sub>3</sub>H présente quant à lui des caractéristiques particulières après conversion de la cellulose. Même si la taille moyenne des particules métalliques est conservée après réaction, les analyses MET effectuées (Figure 72) révèlent une altération importante du support CSO<sub>3</sub>H après réaction (cliché de droite, Figure 72), où aucune particule métallique n'est observée. Cette structure représente environ 70% de l'échantillon analysé. Les 30% restants présentent des grains « normaux » (cliché de gauche, Figure 72), avec une distribution relativement homogène des particules métalliques.

Figure 72 : Clichés MET de Pt/CSO<sub>3</sub>H après conversion de la cellulose



Concernant le catalyseur Pt/ZrW, la taille des particules métalliques est similaire après conversion de la cellulose, mais les analyses MET réalisées révèlent la formation de chapelets de particules métalliques, comme le montre le cliché de gauche de la Figure 73.

*Figure 73 : Clichés MET de Pt/ZrW après conversion de la cellulose*



#### **IV.3. Test de recyclage avec le catalyseur Pt/AlW**

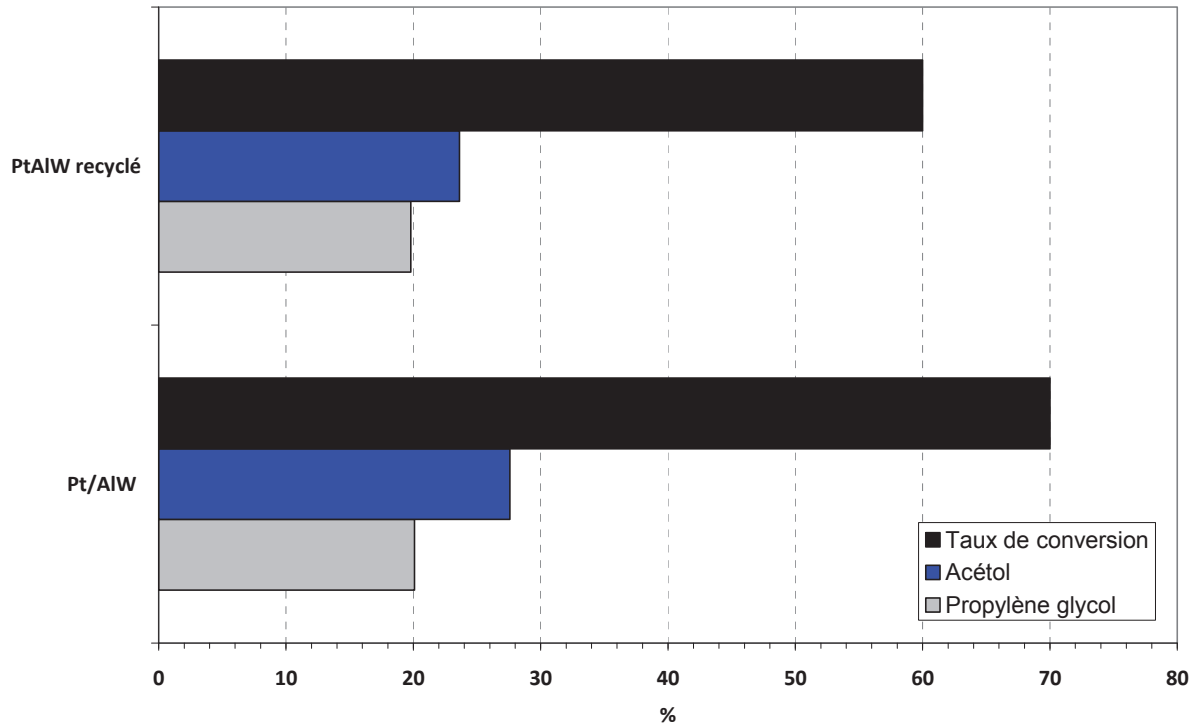
Les analyses MET réalisées sur les catalyseurs ont montré que la conversion de la cellulose en milieu hydrothermal conduisait à un léger frittage des particules métalliques. Dans le but d'évaluer l'importance du frittage des particules de platine et d'évaluer l'efficacité des catalyseurs au platine supporté sur des solides acides de Lewis, un essai de recyclage a été réalisé avec le catalyseur Pt/AlW. Pour cela, la phase solide d'un premier test catalytique contenant Pt/AlW et la cellulose résiduelle a été traitée sous hydrogène à 300°C pour réduire le catalyseur métallique.

Ce solide a ensuite été utilisé dans une seconde réaction en présence de cellulose fraîche. Il est cependant à noter qu'il y a un écart entre la masse théorique (catalyseur usagé et cellulose résiduelle) et la masse réellement récupérée. En toute rigueur, seulement 0.41 g de catalyseur ont été récupérés (la masse standard engagée est de 0.68 g). Cette donnée sera donc à prendre en compte dans les résultats du test catalytique de recyclage.



Les résultats obtenus sont exposés dans la Figure 74, qui regroupe les taux de conversion et les rendements en acétol et propylène glycol des tests de conversion de la cellulose en présence du catalyseur Pt/AIW frais et du catalyseur Pt/AIW recyclé.

Figure 74 : Conversion de la cellulose en présence du catalyseur Pt/AIW frais et du catalyseur Pt/AIW recyclé



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 1.6 g cellulose microcristalline Sigmacell fraîche, Pt/AIW (0.68 g 1<sup>er</sup> test, 0.41 g 2<sup>nd</sup> test), 65 ml H<sub>2</sub>O, 5MPa H<sub>2</sub>, 190°C, 24h

Nous pouvons observer une baisse de la conversion en présence de Pt/AIW recyclé, avec un taux de conversion passant de 70% à 60%, soit une diminution de 10 pts seulement avec 40% en moins de catalyseur. De plus, les rendements en acétol et propylène glycol sont maintenues, avec respectivement 24% et 20% lors du second test, contre 28% et 20% en présence du catalyseur Pt/AIW frais. On peut donc raisonnablement penser que le frittage du catalyseur Pt/AIW (de 1.1 nm à 2.1 nm) observé après conversion hydrothermale de la cellulose a peu d'impact sur son efficacité en cas de recyclage du catalyseur.

## V. CONCLUSION

L'impact de la présence d'une phase métallique sur des supports ayant différentes propriétés physico-chimiques sur la conversion hydrothermale de la cellulose a été étudié. En effet, le chapitre précédent avait mis en évidence l'efficacité de solides ayant une acidité de Lewis importante, en convertissant efficacement et sélectivement la cellulose en acide lactique. Ainsi des supports usuels ( $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ ) et des supports d'acidité forte ( $\text{ZrW}$ ,  $\text{AlW}$ ,  $\text{AlSn}$  et  $\text{CSO}_3\text{H}$ ) ont été étudiés en présence d'une phase métallique platine. De manière générale, l'ajout de platine sur ces différents supports a un impact positif sur la conversion de la cellulose, avec la formation préférentielle d'acétol et de propylène glycol, ceci en défaveur de l'acide lactique qui était le produit majoritaire de conversion en présence des solides acides de Lewis. En effet, l'augmentation de la conversion de la cellulose et la sélectivité en acétol et propylène glycol est particulièrement marquée en présence de catalyseurs métalliques supportés sur des solides acides de Lewis ( $\text{Pt/AlSn}$ ,  $\text{Pt/AlW}$  et  $\text{Pt/ZrW}$ ).

Il est à noter que les catalyseurs  $\text{Pt/CSO}_3\text{H}$  et  $\text{Pt/SiO}_2$  sont particulièrement instables en conditions hydrothermales, les excluant des essais de recyclage. En revanche, les catalyseurs métalliques à base d'oxydes usuels et modifiés ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlW}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,) sont relativement stables en milieu aqueux, et peuvent potentiellement être remis en jeu dans plusieurs cycles catalytiques.

Le mécanisme réactionnel de conversion de la cellulose en acide lactique ou acétol et propylène glycol n'est pas trivial, et n'a jamais été décrit dans la littérature en présence de catalyseurs solides acides de Lewis avec ou sans phase métallique. En effet, on observe que l'ajout d'une phase métallique sur un support fortement acide conduit à passer sélectivement de l'acide lactique à l'acétol et propylène glycol.

Le chapitre suivant présentera les études cinétiques réalisées à partir de différents réactifs et différents catalyseurs, dans le but de proposer des mécanismes réactionnels de formation de ces produits majoritaires que nous avons obtenus lors de la conversion de la cellulose dans nos conditions opératoires.

## VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Fukuoka, P.L. Dhepe, *Angew. Chem., Int. Ed* 45 (2006) 5161-5163
- [2] C. Luo, S. Wang, H. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007) 7636-7639.
- [3] S. Van de Vyver, J. Geboers, M. Dusselier, H. Schepers, T. Vosch, L. Zhang, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, B.F. Sels, *ChemSusChem* 3 (2010) 698-701.
- [4] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, G. Chen Jingguang, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8510-8513.
- [5] R. Palkovits, K. Tajvidi, A.M. Ruppert, J. Procelewska, *Chem. Commun.* 47 (2011) 576-578.

## **F. ETUDES CINETIQUES DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE**

<b>I. INTRODUCTION ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE .....</b>	<b>164</b>
I.1. BILAN SUR LES REACTIONS CATALYTIQUES REALISEES ET LES PRODUITS OBTENUS .....	164
I.2. SCHEMA REACTIONNEL POSSIBLE.....	165
I.3. REACTIFS ET CATALYSEURS CIBLES POUR LES ETUDES CINETIQUES .....	166
<b>II. ETUDES CINETIQUES DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE .....</b>	<b>167</b>
II.1. SUIVI CINETIQUE DE CONVERSION DE LA CELLULOSE ET DU GLUCOSE SANS CATALYSEUR .....	167
II.2. IMPACT DU CATALYSEUR ACIDE DE BRØNSTED $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ .....	172
II.3. IMPACT DES CATALYSEURS ACIDES DE LEWIS ALW ET ZrW .....	174
II.3.a. Etude cinétique avec AlW .....	174
II.3.b. Etudes cinétiques avec le catalyseur ZrW : influence de l'atmosphère réactionnelle.....	181
II.4. IMPACT DU CATALYSEUR BIFONCTIONNEL METAL/ACIDE PT/ALW .....	187
II.5. BILAN DES TESTS CINETIQUES DE CONVERSION DE LA CELLULOSE .....	189
<b>III. CONCLUSION : PROPOSITION DE MECANISMES REACTIONNELS DE CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES VALORISABLES .....</b>	<b>192</b>
<b>IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>196</b>

## I. INTRODUCTION ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

### I.1. Bilan sur les réactions catalytiques réalisées et les produits obtenus

Le chapitre traitant de la conversion non catalytique de la cellulose a mis en évidence l'importance de l'autoprotolyse de l'eau sur l'étape initiale d'activation de la cellulose par protolyse à 190°C, grâce aux protons générés in situ.

Les deux chapitres suivants ont traité de la conversion de la cellulose en présence de catalyseurs monofonctionnels acides et de catalyseurs métalliques supportés sur ces solides acides. De manière surprenante, les catalyseurs possédant une acidité de Lewis forte tels que AlW, ZrW et AlSn se sont révélés particulièrement performants sur la conversion de la cellulose en conditions hydrothermales, avec une sélectivité marquée en acide lactique. Concernant les acides de Brønsted solides ( $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , C-SO<sub>3</sub>H), contrairement à nos attentes, ceux-ci se sont révélés relativement inefficaces sur la conversion de la cellulose, favorisant la propagation des réactions de dégradation dans le milieu réactionnel. Il s'avère de plus que les catalyseurs acides de Brønsted sont instables en milieu hydrothermal, avec une lixiviation importante des éléments actifs.

L'ajout d'une phase métallique, le Pt, sur un support acide de Lewis, mène à une hausse très nette de la conversion de la cellulose, avec un changement de sélectivité vers la formation d'acétol et de propylène glycol, dans nos conditions standard à 190°C sous hydrogène.

Les catalyseurs métalliques Pt/AlW, Pt/ZrW et Pt/AlSn se révèlent tout particulièrement sélectifs en acétol et propylène glycol, avec des stabilités hydrothermales satisfaisantes.

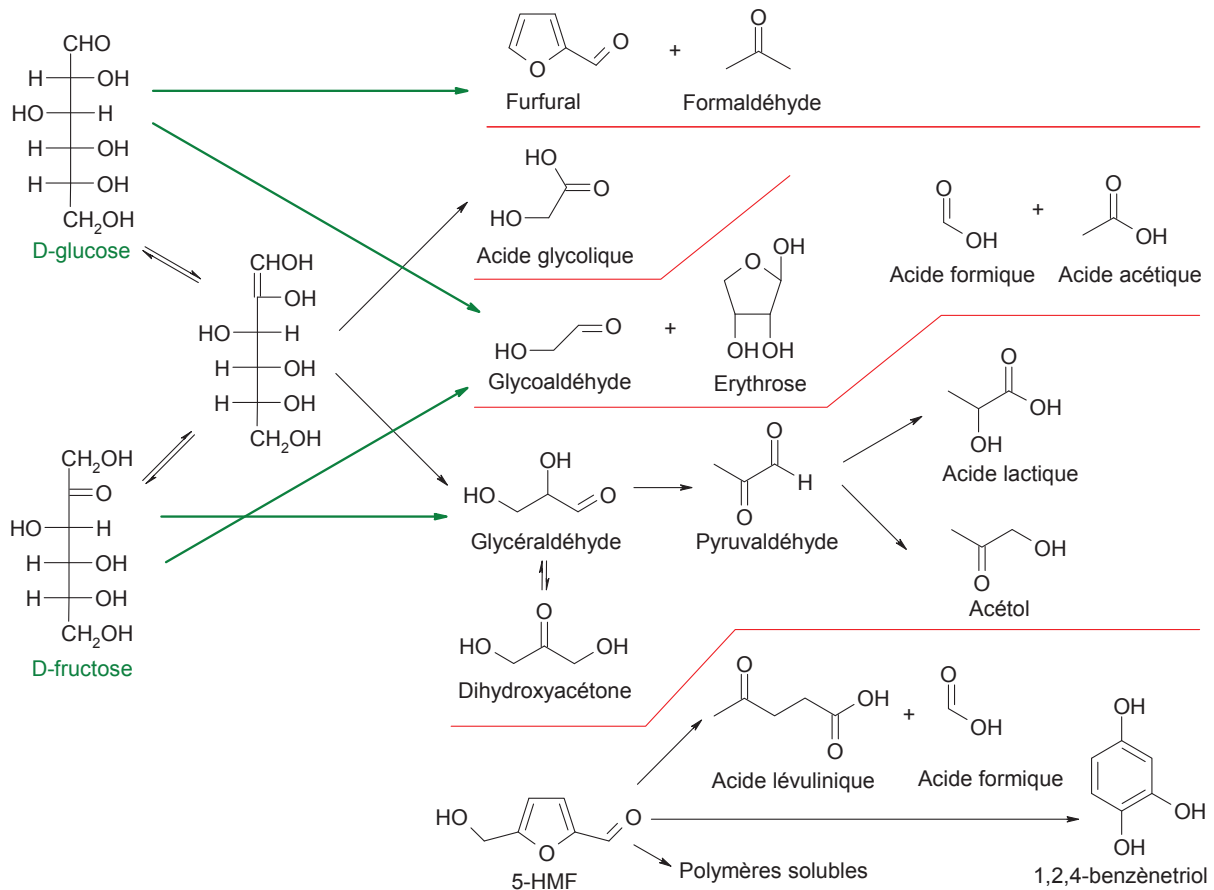
L'ensemble des tests de conversion de la cellulose a été réalisé à 190°C. En effet, une température inférieure de réaction (150-175°C) ne permet qu'une conversion faible de la cellulose, même en présence de catalyseurs tels que Pt/AlW. Cela indique que la présence d'un catalyseur solide n'a d'effet que sur les oligosaccharides solubles issus de la dépolymérisation de la cellulose initiée par les protons issus de l'autoprotolyse de l'eau. Ce processus homogène serait l'étape limitante de la transformation globale en molécules valorisables.

## I.2. Schéma réactionnel possible

Les produits de conversion de la cellulose obtenus dans nos conditions de réaction sont issus de réactions de transformations successives. En présence de catalyseurs acides de Lewis, la formation d'acide lactique est privilégiée, et l'ajout d'une phase métallique oriente la réaction vers la formation d'acétol et de propylène glycol. Le catalyseur ZrW a montré une sélectivité particulière sous hydrogène en favorisant la formation de 2,5-hexanedione.

Le mécanisme de conversion du glucose qui rend compte de la formation des produits que nous observons est celui décrit dans plusieurs publications, dont notamment les études de Aida <sup>[1]</sup> et Möller <sup>[2]</sup> conduites en conditions sub et supercritique. La Figure 75 reprend les différents chemins réactionnels possibles pour la conversion du glucose.

Figure 75 : Schémas réactionnels de conversion du glucose <sup>[98]</sup>



On retrouve la présence de produits communs, comme l'acide lactique, l'acétol (hydroxyacétone), les acides formique et lévulinique, le 5-HMF ou encore le furfural. Les mécanismes impliqués sont de plusieurs natures : isomérisation (glucose vers fructose), tautomérisation, hydratation/déshydratation (5-HMF, acides formique et lévulinique),

rétroaldolisation (fructose vers glycéraldéhyde) ou encore des réactions de Cannizzaro (pyruvaldéhyde vers acide lactique).

On peut souligner que la présence de la 2,5-hexanedione n'est mentionnée dans aucune études récentes portant sur la transformation de la cellulose ou des sucres en  $C_6$ , mais, par contre, elle est connue pour être produit par hydratation de dérivés furaniques tels que le di-méthyl-furfural<sup>[3]</sup>, privilégiant ainsi la piste d'ouverture de cycles furaniques dans notre cas. Les composés de type 5-HMF pourraient donc être des précurseurs de la formation de 2,5-hexanedione, en défaveur de la formation d'acide lévulinique et d'acide formique par réhydratation du 5-HMF.

Un suivi cinétique de la conversion de la cellulose pourrait confirmer ou non ces hypothèses et permettre d'identifier le mécanisme de formation de certains composés tel que le pyruvaldéhyde, le glycéraldéhyde ou encore le glycoaldéhyde.

### **1.3.Réactifs et catalyseurs ciblés pour les études cinétiques**

Dans le but de mettre en évidence l'influence de la nature du catalyseur sur le mécanisme réactionnel de conversion de la cellulose, quatre catalyseurs ont été étudiés durant les suivis de cinétiques :

- 1) Catalyseur avec une acidité de Brønsted forte:  $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ . *Peu sélectif et pas d'augmentation de la conversion de la cellulose*
- 2) Catalyseur avec une acidité de Lewis forte: AlW. *Forte sélectivité en acide lactique et augmentation de la conversion de la cellulose*
- 3) Catalyseur métallique associé à un support acide de Lewis : Pt/AlW. *Forte sélectivité en acétol et propylène glycol, et forte augmentation de la conversion de la cellulose.*
- 4) Catalyseur dont l'activité catalytique dépend de l'atmosphère de réaction : ZrW. *Sous hélium, forte sélectivité en acide lactique et augmentation de la conversion de la cellulose ; sous hydrogène, forte sélectivité en 2,5-hexanedione et forte augmentation de la conversion de la cellulose*

L'ensemble des tests de conversion a été réalisé sous hélium pour les catalyseurs monofonctionnels acides ( $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ , AlW, ZrW), et sous hydrogène pour le catalyseur métallique Pt/AlW et le catalyseur ZrW pour étudier l'influence de l'atmosphère.

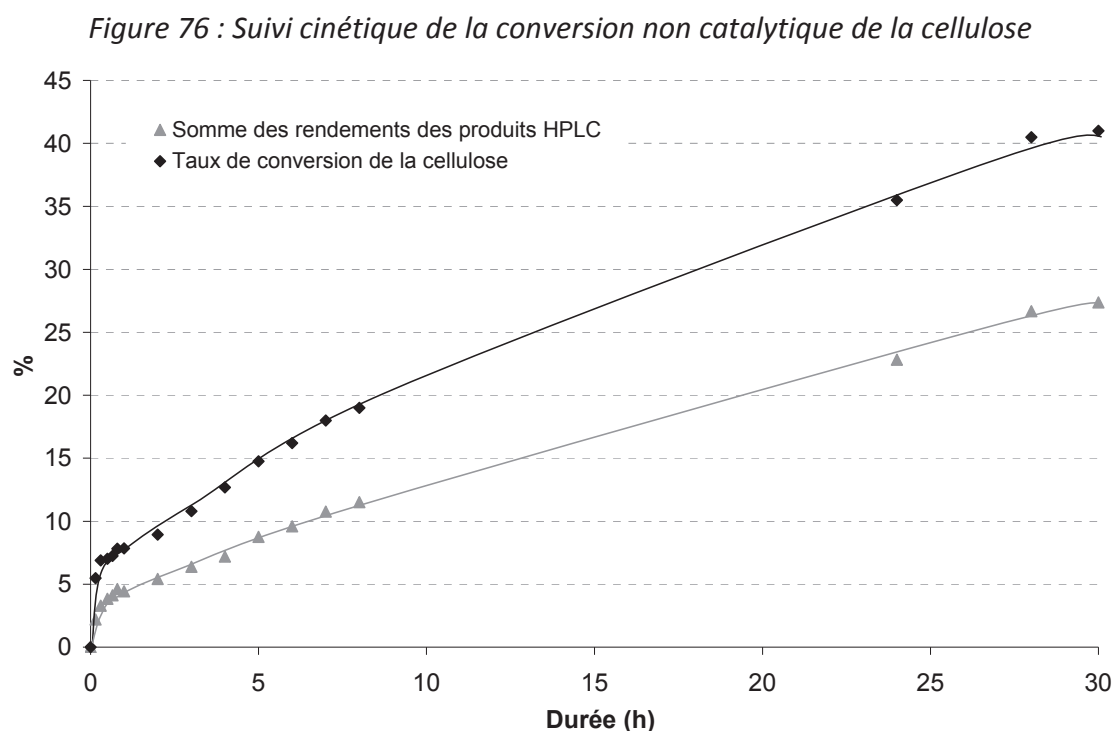
## II. ETUDES CINÉTIQUES DE LA CONVERSION DE LA CELLULOSE

### II.1. Suivi cinétique de conversion de la cellulose et du glucose sans catalyseur

L'ensemble des tests cinétiques a été réalisé en mode semi-batch (cf chapitre B), ce mode permettant de s'affranchir de l'influence de la montée en température, en introduisant le réactif à 190°C (t=0). Toujours dans l'objectif d'avoir un test de référence, une étude cinétique a été réalisée sur la conversion du glucose. Des prélèvements ont été réalisés à différents temps de réaction, de 10 minutes à 30h de réaction.

La Figure 76 présente les résultats obtenus en termes de taux de conversion de la cellulose (calculé par analyse COT) et de somme des produits identifiés par HPLC. Au bout de 30 heures de réaction, un taux de conversion de 41% est obtenu, pour une somme des produits de 27%, ce qui représente donc 14% d'oligosaccharides et polymères solubles OPS. Ce taux de conversion significatif traduit encore une fois l'efficacité des protons générés in situ dans le milieu réactionnel, assimilable à une catalyse homogène acide.

Le point à 24h indique un taux de conversion de 36%, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus lors des tests de conversion rapportés dans les chapitres précédents.



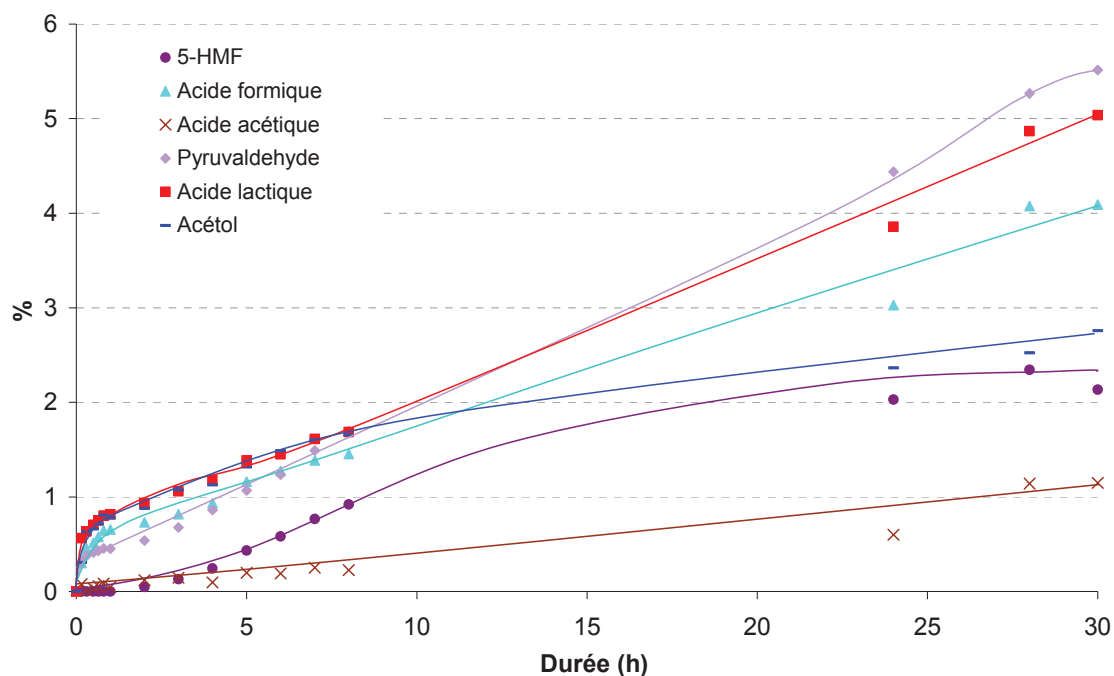
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C



La Figure 77 représente l'évolution de la distribution des produits de réaction. On constate que les produits à 3 atomes de carbones, pyruvaldéhyde, acétol, acide lactique apparaissent comme des produits primaires avec l'acide formique. L'HMF apparaît nettement comme un produit secondaire. On peut remarquer qu'il n'y a pas de sélectivité marquée envers un produit en particulier. Des rendements respectifs de 5.5% et 5% sont atteints pour le pyruvaldéhyde et l'acide lactique au bout de 30h de réaction. On peut aussi citer comme produit majoritaire l'acide formique (4%, 30h), l'acétol (2.8%, 30h), le 5-HMF (2%, 30h) et l'acide acétique (1.15%, 30h). Il est à noter la présence aussi d'acide lévulinique dans le milieu réactionnel, mais à un rendement très faible (<1%).

L'allure des courbes reflète la conversion difficile de la cellulose et il apparaît compliqué de remonter aux mécanismes réactionnels. En effet, très peu de glucose et de fructose a été détecté dans le milieu réactionnel, avec des teneurs respectives de 0.26% et 0.01% en fin de réaction. On peut néanmoins penser que le glucose et le fructose doivent être les intermédiaires clés pour produire les différents acides, aldéhydes, cétones et composés cycliques présents en fin de réaction.

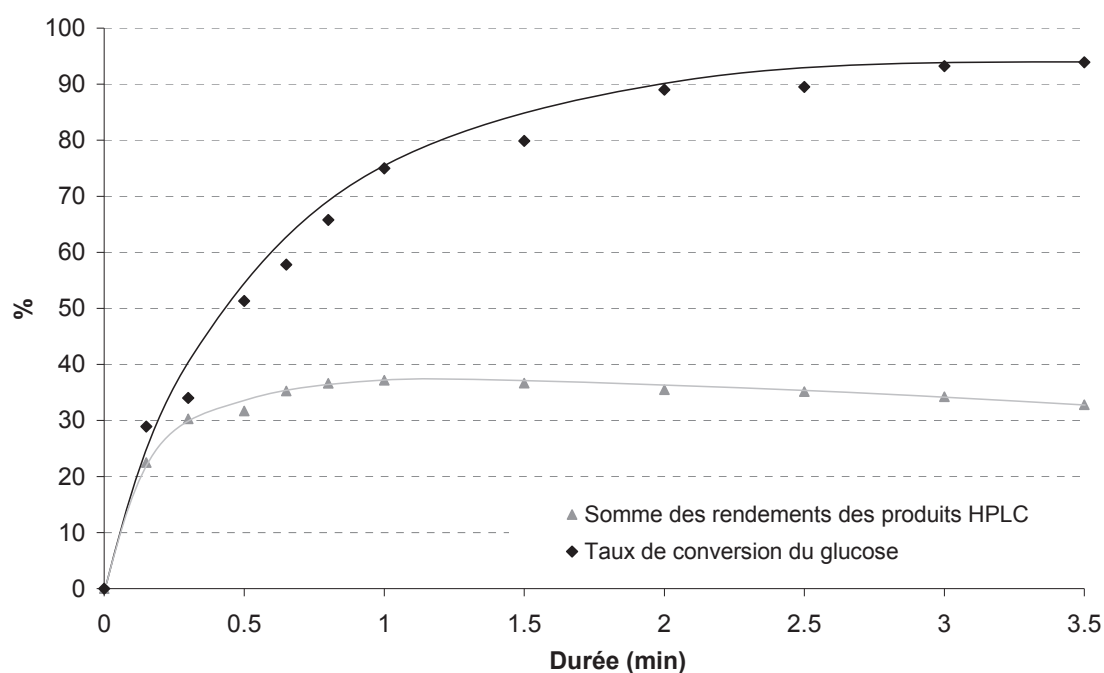
Figure 77 : Evolution au cours du temps des rendement en produits majoritaires de conversion non catalytique de la cellulose



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

La conversion de la cellulose par les protons générés in situ est très lente. Cette étape limitante doit produire lentement du glucose et des oligosaccharides solubles dans le milieu. Ces produits de dépolymérisation doivent donc être par la suite très rapidement convertis dans le milieu eau surchauffée, ce qui explique leurs faibles teneurs au cours de la réaction. En effet, si l'on réalise un test de conversion du glucose dans les mêmes conditions opératoires (Figure 78), on peut observer qu'au bout de 3h30 la conversion du glucose en milieu hydrothermal à 190°C est quasiment totale, avec un taux de conversion de 94%. Au bout de 2h de réaction, un taux de conversion de 89% est déjà atteint. Le glucose est donc facilement transformé en milieu aqueux à 190°C sans catalyseur. Là encore, les protons générés in situ par l'autoprotolyse de l'eau sont très probablement à l'origine de la transformation du glucose dans le milieu aqueux. On peut noter que la conversion de la cellulose est beaucoup plus difficile que celle du glucose, l'hydrolyse des ponts  $\beta$ -1,4-glycosidiques de la cellulose étant l'étape limitante.

Figure 78 : Résultats du suivi cinétique de la conversion non catalytique du glucose



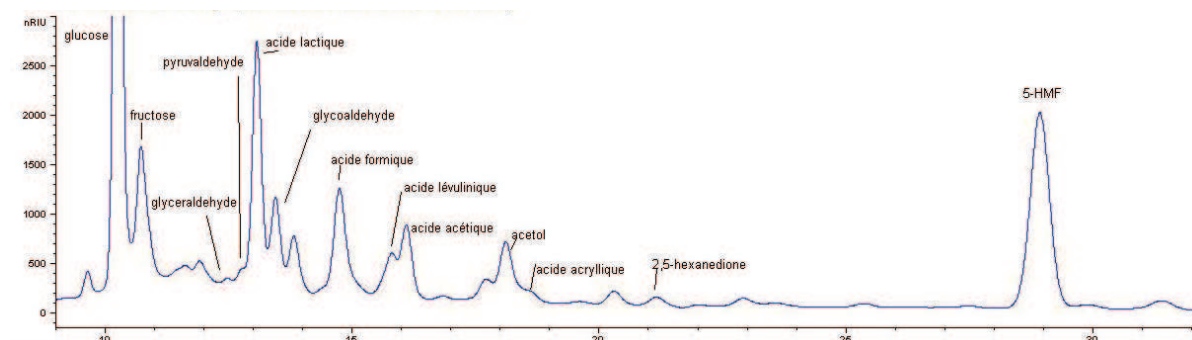
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g glucose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

Néanmoins, lorsque l'on regarde la somme des rendements des produits détectés par HPLC, un palier à 35% est atteint dès 50 minutes de réaction. Pour la conversion du glucose, la différence entre le taux de conversion et la somme des rendements HPLC est défini comme

étant le rendement en PSI (les polymères solubles et insolubles). Les polymères insolubles sont connus dans la littérature comme étant des humines <sup>[4]</sup>, largement formées lors de la conversion du glucose et du 5-HMF.

Dans le cas de la conversion non catalytique du glucose, un rendement en PSI de 61% est obtenu au bout de 3h30 de réaction, ce qui est considérable. La Figure 79 présente le chromatogramme au bout de 2h30. Il montre les produits attendus de conversion du glucose, communs aux résultats obtenus lors des tests de conversion catalytique de la cellulose. Au bout de 2h30 de réaction, les produits majoritaires sont l'acide lactique, l'acide formique et le 5-HMF. On retrouve aussi la présence de produits, comme le glycéraldéhyde, le pyruvaldéhyde et le glycoaldéhyde.

*Figure 79 : Chromatogramme de la phase liquide issue de la conversion non catalytique du glucose après de 2h30 de réaction*



*Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g glucose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C*

Sur la base des produits formés, il semble donc que le mécanisme de conversion du glucose en milieu subcritique décrit dans la littérature se rapproche de celui observé dans notre cas. Si on s'intéresse à l'évolution en cours de réaction des différents produits (Figure 80), on peut observer que le fructose est formé dès le début de la réaction par simple isomérisation du glucose, et atteint son rendement maximal de 10% au bout de 30 minutes de réaction.

On peut donc penser que le fructose est le produit primaire qui subit en premier lieu une déshydratation pour former l'HMF, connu pour se réhydrater facilement en acides lévulinique et formique, produits dont la concentration augmente au cours du temps au détriment de celle de l'HMF. Le pyruvaldéhyde et le glycoaldéhyde sont formés en début de réaction puis sont consommés au cours du temps. Les voies présentées sur la Figure 75 laissent à penser que le glycoaldéhyde se pourrait se décomposer en faveur de l'acide

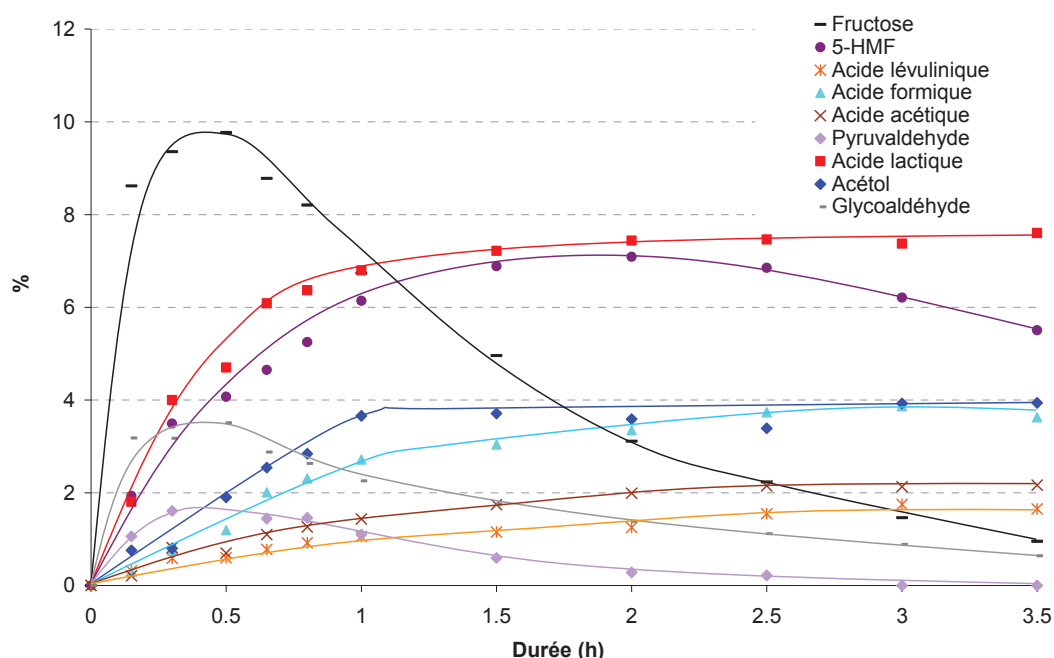
acétique, tandis que le pyruvaldéhyde pourrait subir une réaction de Canizzaro pour former l'acide lactique.

Les mécanismes de formation du pyruvaldéhyde et du glycoaldéhyde ne sont pas évidents. Il est aussi à noter que du glycéraldéhyde et de la dihydroxyacétone sont détectés en faibles quantités en début de réaction mais sont rapidement consommés en faveur de la formation du pyruvaldéhyde.

Après 2h de réaction, les rendements des produits majoritaires tels que l'acide lactique, l'acétol ou encore l'acide formique atteignent un palier avec respectivement 7.6%, 4% et 3.6%. Le pyruvaldéhyde quant à lui atteint un rendement maximal de 1.6% au bout de 20 minutes, puis il est rapidement consommé au cours de la réaction jusqu'à sa disparition. Le 5-HMF suit la même tendance, avec un rendement maximal de 7% au bout de 2h, puis il diminue ensuite jusqu'à atteindre 5.5% après 3h30 de réaction.

On peut penser que cette diminution est liée soit à la réhydratation du 5-HMF en faveur de l'acide formique et de l'acide lévulinique, soit en faveur de réactions de polymérisation successives dans le milieu pouvant conduire aux PSI.

Figure 80 : Evolution au cours du temps des rendements des produits majoritaires détecté par HPLC de conversion non catalytique du glucose



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g glucose, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

Ainsi, sans catalyseur, le produit majoritaire de conversion du glucose dans nos conditions de réaction est l'acide lactique formé à hauteur limitée de 7%. Cela traduit donc que l'orientation de la réaction de conversion du glucose, et sans doute aussi de la cellulose, en absence de catalyseur hétérogène est fortement influencée par des processus de catalyse homogène induite par les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  générés in situ dans milieu eau surchauffée à  $190^\circ\text{C}$  menant principalement à des oligomères et des polymères solubles.

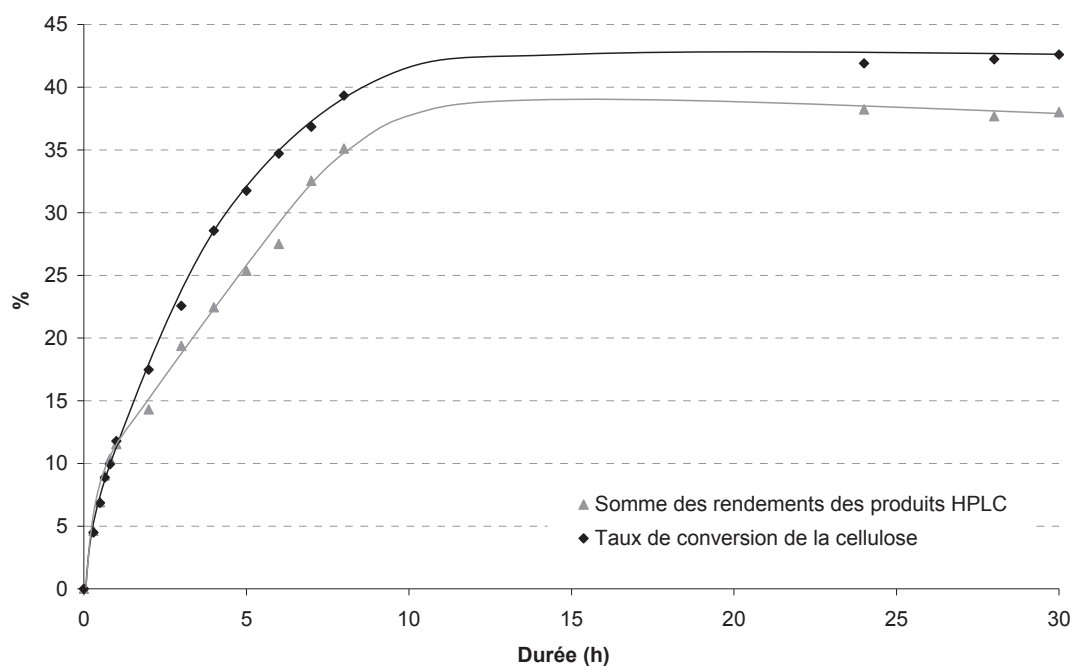
## II.2. Impact du catalyseur acide de Brønsted $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Les tests de conversion de la cellulose sur 24h en présence du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ont montré une faible augmentation de la conversion de la cellulose en fin de réaction, avec une proportion moindre d'OPS dans le milieu réactionnel comparé au test réalisé sans ajout de catalyseur.

On peut constater sur la Figure 81 que la présence du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  a un impact positif sur la vitesse « initiale » de disparition de la cellulose, avec un taux de conversion de 39% au bout de 8h de réaction, contre 19% lors de la conversion non catalytique de la cellulose. Une teneur en OPS de 5% est aussi atteinte en fin de réaction, contre 14% lors de la conversion non catalytique.

On observe néanmoins un palier de conversion à 39% dès 8h de réaction, témoignant sans doute aussi d'une désactivation du catalyseur dans le milieu. En effet, il a été vu dans un chapitre précédent que le catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  était sujet à une lixiviation importante dans le milieu réactionnel. Il n'est donc de plus pas exclu que l'efficacité du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  sur l'augmentation de la vitesse initiale de conversion de la cellulose soit directement liée à la catalyse homogène provoquée par les éléments lixiviés, tels  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . (*Remarque : l'absence de promotion de la vitesse initiale de disparition du glucose lors de l'ajout de  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  au milieu peut simplement trouver une explication du fait de la solubilité du glucose et de sa réactivité, déjà élevée, en conditions eau surchauffée ; courbes non montrées par soucis de clarté*).

Figure 81 : Suivi cinétique de la conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$



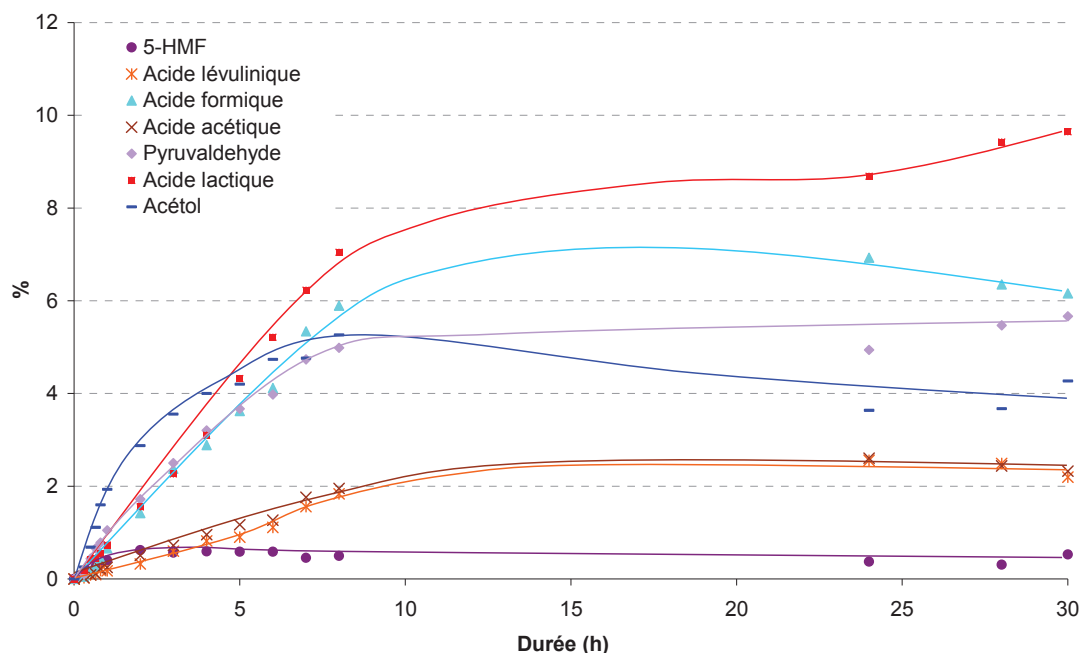
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ , 65 ml  $H_2O$ , 5 MPa He, 190°C

Par contre, la dépolymérisation de la cellulose dépend de la vitesse d'hydrolyse des ponts glycosidiques, facilitée à l'évidence par la libération d'un acide soluble dans le milieu.

L'ajout du catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  dans le milieu réactionnel a aussi un impact sur la distribution des produits de conversion (Figure 82).

Les composés à trois atomes de carbone, acide lactique, acétol, pyruvaldéhyde apparaissent toujours comme produits primaires. En fin de réaction, ces produits restent majoritaires ; l'acide lactique est le produit principal de conversion avec un rendement de 9.7% (sélectivité de 23%), contre 5% lors du test de conversion non catalytique de la cellulose. Le pyruvaldéhyde quant à lui est stable aux alentours des 5.5% comme lors du test de conversion non catalytique de la cellulose. L'acétol voit son rendement doublé en présence du catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  avec une teneur de 4.3% au bout de 30h de réaction.

Figure 82 : Evolution au cours du temps des produits majoritaires de conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  sous hélium



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ , 65 ml  $H_2O$ , 5 MPa He, 190°C

On remarque par contre que le 5-HMF ne dépasse pas les 0.6% en rendement, ceci en faveur de la formation directe de l'acide formique et de l'acide lévulinique, produits de réhydratation du 5-HMF. La réhydratation du 5-HMF en acides lévulinique et formique doit être liée à la présence de l'acide de Brønsted fort.

### II.3.Impact des catalyseurs acides de Lewis AlW et ZrW

#### II.3.a.Etude cinétique avec AlW

Les tests de conversion catalytique batch de la cellulose sur 24h en présence du catalyseur AlW dans le milieu eau surchauffé ont montré une augmentation significative de la conversion de la cellulose et une forte sélectivité en acide lactique.

Si on observe maintenant l'évolution du taux de conversion de la cellulose en présence du catalyseur AlW (Figure 83), on peut remarquer que l'ajout du catalyseur acide de Lewis AlW a pour effet d'augmenter le taux de conversion atteint au bout de 30h de réaction : 57% de la cellulose sont convertis, contre 43% lors du test en présence du catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  et 40% en absence de catalyseurs solides. On peut néanmoins constater que

la vitesse initiale de disparition de la cellulose est moins importante qu'en présence du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

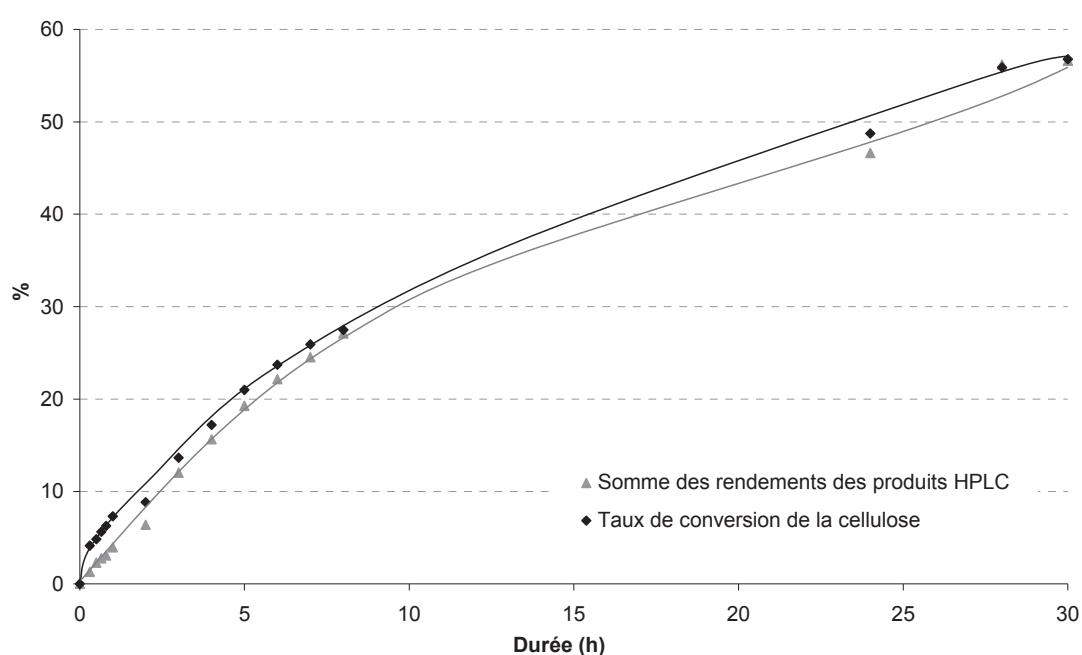
Il est aussi remarquable d'observer qu'il n'y a pas d'OPS formés en fin de réaction en présence du catalyseur AIW, ce qui montre une forte conversion en produits valorisables

Si l'efficacité de l'acide de Brønsted fort  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  est difficile à cerner en raison du phénomène de lixiviation qu'on ne peut écarter et qui peut le faire agir en tant qu'acide soluble et augmenter la vitesse d'hydrolyse des ponts glycosidiques, il ne permet pas néanmoins une conversion sélective de la cellulose en produit potentiellement valorisable.

L'ajout d'un acide de Lewis dans le milieu réactionnel semble avoir une influence différente.

La vitesse « initiale » de solubilisation de la cellulose n'est pas augmentée, voire diminuée, avec 6% de conversion au bout d'1h de réaction, contre 8% sans catalyseur. Plus le temps de réaction augmente, plus le taux de conversion augmente en présence du catalyseur AIW sans atteindre de palier après 30h de réaction.

Figure 83 : Suivi cinétique de la conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur AIW



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g AIW, 65 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 MPa He, 190°C

Concernant la distribution des produits de conversion de la cellulose, on observe sur la Figure 84 que la présence du catalyseur AIW oriente très nettement la conversion de la cellulose vers la formation d'acide lactique, avec un rendement de 31% au bout de 30h de



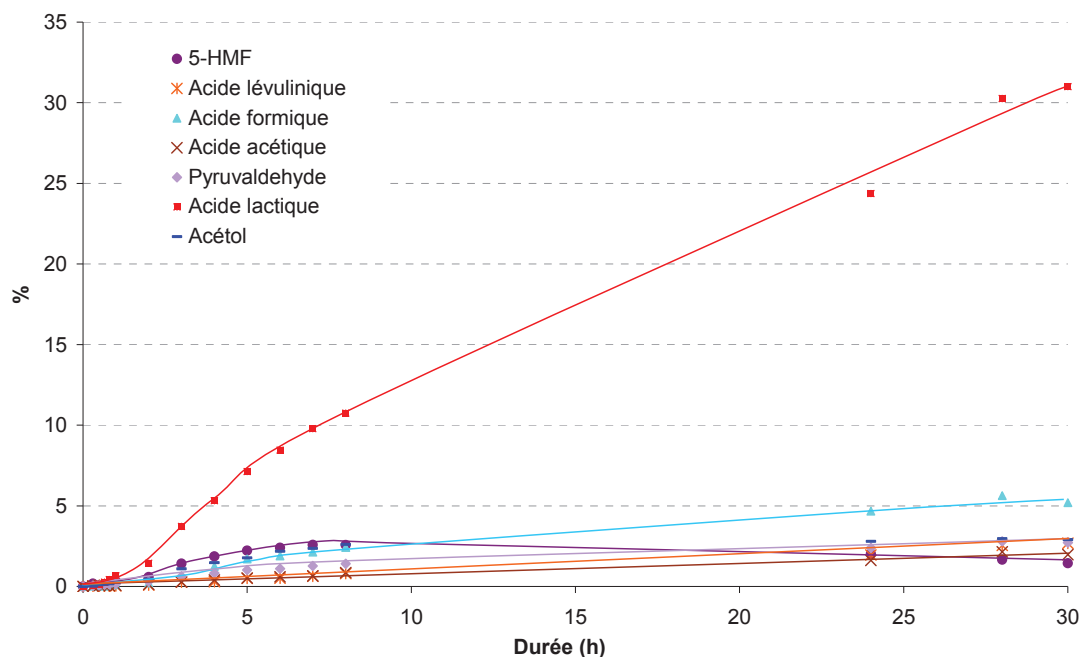
réaction, ce qui représente une sélectivité en acide lactique de 54%. On peut de plus observer que les teneurs en pyruvaldéhyde et en acétol ne dépassent pas 2.7 et 2.9% respectivement en fin de réaction.

On peut noter que la conversion de la cellulose est beaucoup plus difficile que celle du glucose, l'hydrolyse des ponts  $\beta$ -1,4-glycosidiques de la cellulose étant l'étape limitante.

La présence d'un acide de Lewis permettrait par transfert d'hydrure intramoléculaire d'isomériser le glucose en fructose en travaillant dans un milieu aqueux neutre (Figure 85).

Une étude réalisée par Hu *et al* [7] a aussi mis en évidence l'efficacité de l'acide de Lewis  $\text{SnCl}_4$  sur la conversion du glucose en 5-HMF en milieu liquide ionique. Les auteurs ont étudié le mécanisme de réaction en réalisant le test de conversion dans trois milieux alcooliques différents : éthanol, éthylène glycol et 1,3-propanediol.

Figure 84 : Evolution au cours du temps des rendements des produits de conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur AIW sous hélium



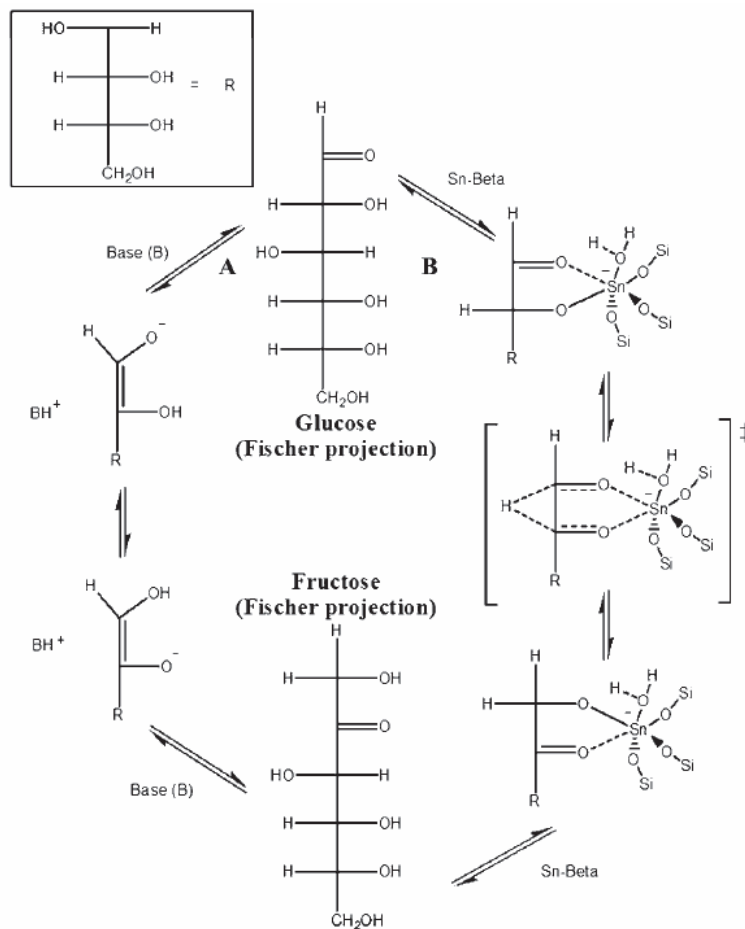
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g AIW, 65 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 5 MPa He, 190°C

En effet, l'acide de Lewis, à base d'étain dans le cas de cette étude, est décrit comme pouvant interagir avec les fonctions hydroxyles et aldéhyde du glucose en formant un complexe cyclique à 5 atomes.

Lors de ces études, les tests de conversion du glucose en 5-HMF réalisés dans les trois milieux alcooliques ont mis en évidence que seul l'éthylène glycol interagissait avec l'acide de Lewis homogène, donnant une baisse de conversion glucose de 5%. Il en a été déduit que l'éthylène glycol inhibe la conversion du glucose en formant un complexe à 5 atomes avec l'atome d'étain. L'éthanol et le 1,3-propanediol n'ont eu aucune influence sur la conversion du glucose. Cela suggère donc que le complexe à 5 atomes est plus stable que les autres structures (Figure 86).

Néanmoins, la présence d'un complexe bidenté à partir d'un solide acide de Lewis est peu plausible. Dans le cas d'une catalyse hétérogène, il semble plus cohérent d'avoir une interaction entre les espèces solubles et le site acide de Lewis via une liaison monodente. En effet, les catalyseurs AlW et ZrW présentent des espèces tungstène sous forme tétraédrique, ayant donc des lacunes électroniques à combler. La Figure 87 présente une proposition de mécanisme réactionnel de transformation de la cellulose en acide lactique.

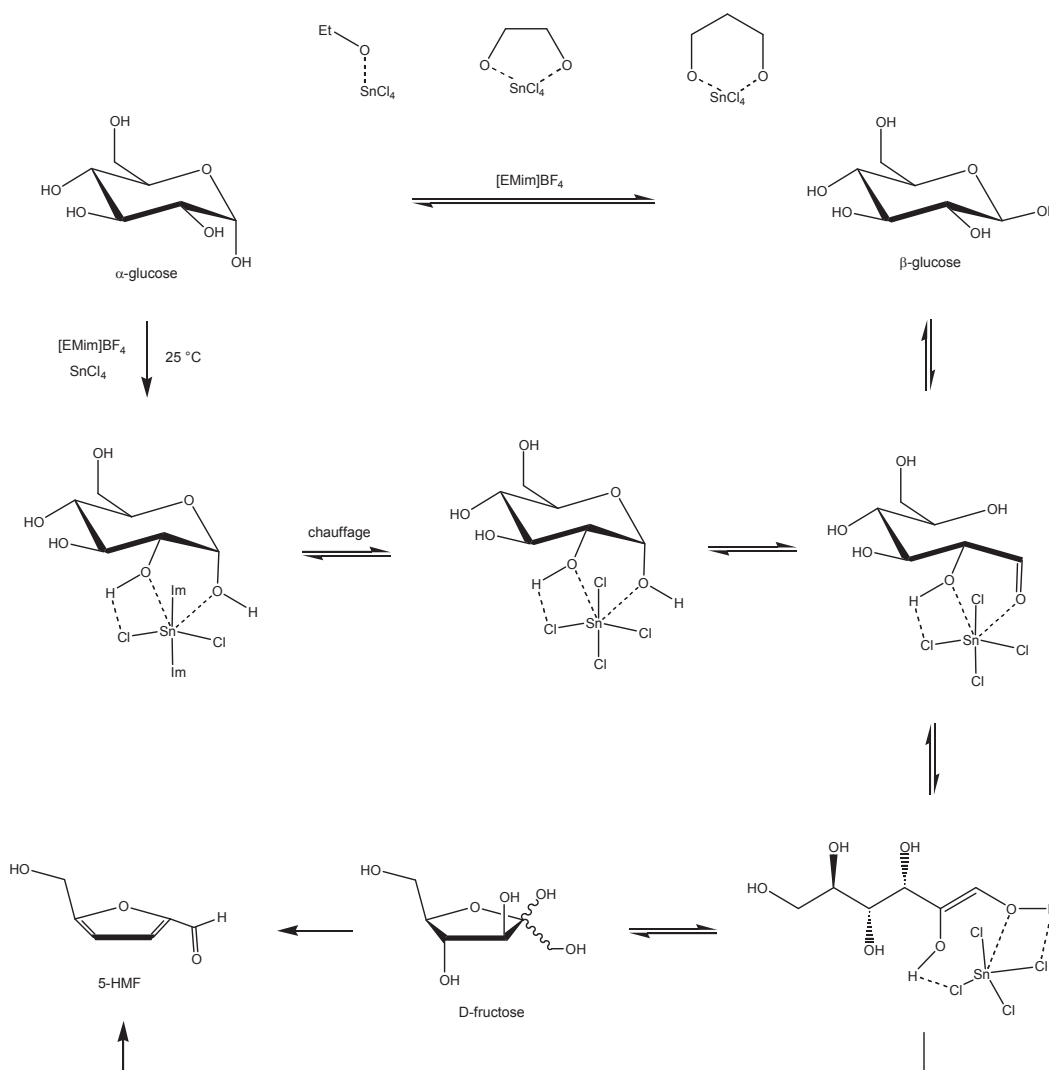
Figure 85 : Mécanismes d'isomérisation du glucose selon <sup>[5]</sup> via transfert d'hydrure intramoléculaire



Comme dit précédemment, la présence d'un catalyseur hétérogène a une action sur les espèces solubles. Il est donc proposé que les premiers oligosaccharides soient générés par les ions hydroxonium issus de l'autoprotolyse de l'eau (DP entre 1 et 14, (1) Figure 87). Comme représenté sur la Figure 87 (2), la dernière unité glucose du premier oligosaccharide soluble peut être présente sous sa forme ouverte. Cet oligosaccharide soluble peut subir une hydrolyse par les protons issus du milieu aqueux, libérant ainsi l'unité glucose représentée sous sa forme ouverte (Figure 87 (3) ;(4)).

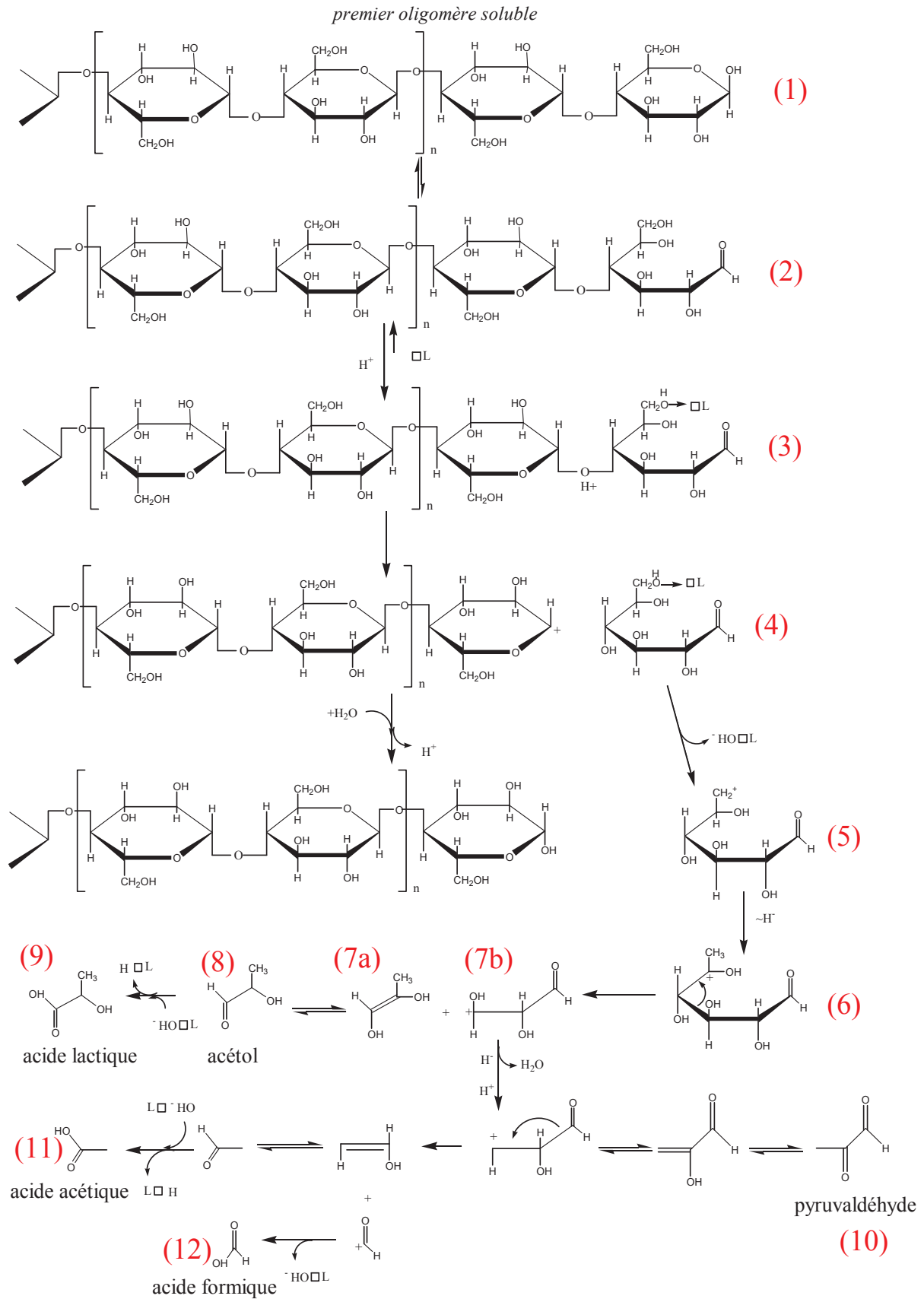
Il est connu dans la catalyse hétérogène acide que les sites acides de Lewis peuvent se coordonner aux fonctions hydroxyles et générer ainsi des carbocations par déshydroxylation.

Figure 86 : Mécanisme proposé pour la conversion du glucose en 5-HMF catalysé par  $\text{SnCl}_4$  en milieu  $[\text{EMim}]\text{BF}_4$  [7]



Il est donc proposé qu'un site acide de Lewis puisse se coordiner à la fonction hydroxyle primaire du glucose sous forme ouverte, arracher un groupe hydroxyle  $\text{OH}^-$ , créant ainsi un carbocation sur la chaîne carbonée et une espèce superficielle site acide de Lewis-OH ( $\text{OH}^-\square\text{L}$ ) (Figure 87 (5)). L'intermédiaire (5) peut ensuite se stabiliser par transfert d'hydrure intramoléculaire pour donner l'espèce (6), en passant d'un carbocation primaire à un carbocation tertiaire. La création de ce carbocation dans la chaîne carbonée peut entraîner une  $\beta$ -scission, créant les deux intermédiaires (7a et 7b). L'intermédiaire 7a, par équilibre céto-énolique conduit à l'acétol (8). Or l'acétol peut être sujet à une attaque sur sa fonction aldéhyde de l'espèce superficielle ( $\text{OH}^-\square\text{L}$ ), menant à la formation d'acide lactique (9). Si on revient à l'intermédiaire 7b sur la Figure 87, celui-ci peut conduire, via des étapes de transferts d'hydrures, de déshydratation et de protonation, au pyruvaldéhyde (10). Néanmoins, il peut aussi subir une  $\beta$ -scission, menant après attaque des espèces superficielles ( $\text{OH}^-\square\text{L}$ ) sur leurs fonctions aldéhydes à l'acide acétique (11) et l'acide formique (12).

Figure 87 : Mécanisme proposé de formation de l'acide lactique à partir de la cellulose en présence d'un site acide de Lewis

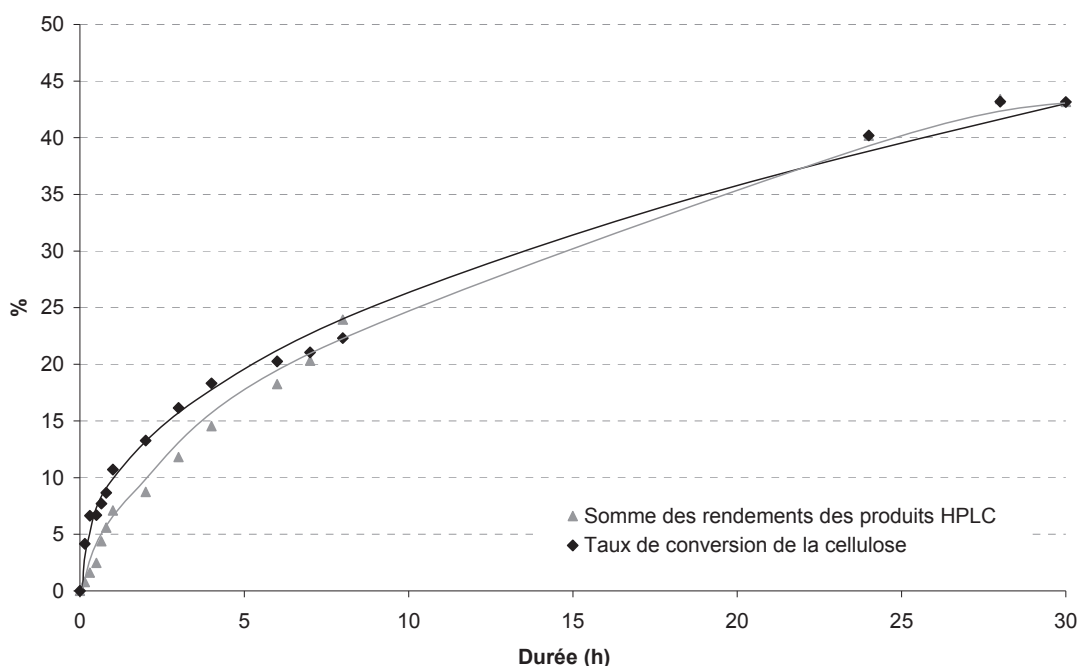


### II.3.b. Etudes cinétiques avec le catalyseur ZrW : influence de l'atmosphère réactionnelle

#### - Cinétique avec le catalyseur ZrW sous hélium

La Figure 88 représente l'évolution du taux de conversion et de la somme des rendements des produits identifiés en HPLC en fonction du temps de réaction. Le taux de conversion de la cellulose atteint 43% au bout de 30h, sans la présence d'OPS dans le milieu réactionnel. On note donc une faible augmentation du taux de conversion de la cellulose dans ces conditions réactionnelles, mais de manière surprenante une disparition de la formation d'OPS dans le milieu en présence de ZrW. Le catalyseur ZrW, possédant 78% de sites acides de Lewis, semble donc avoir un comportement différent du catalyseur purement acide de Lewis AlW sur la conversion de la cellulose, ce qui peut être dû au nombre de sites acides supérieurs du catalyseur AlW et/ou à une nature de sites acides de Lewis quelque peu différente.

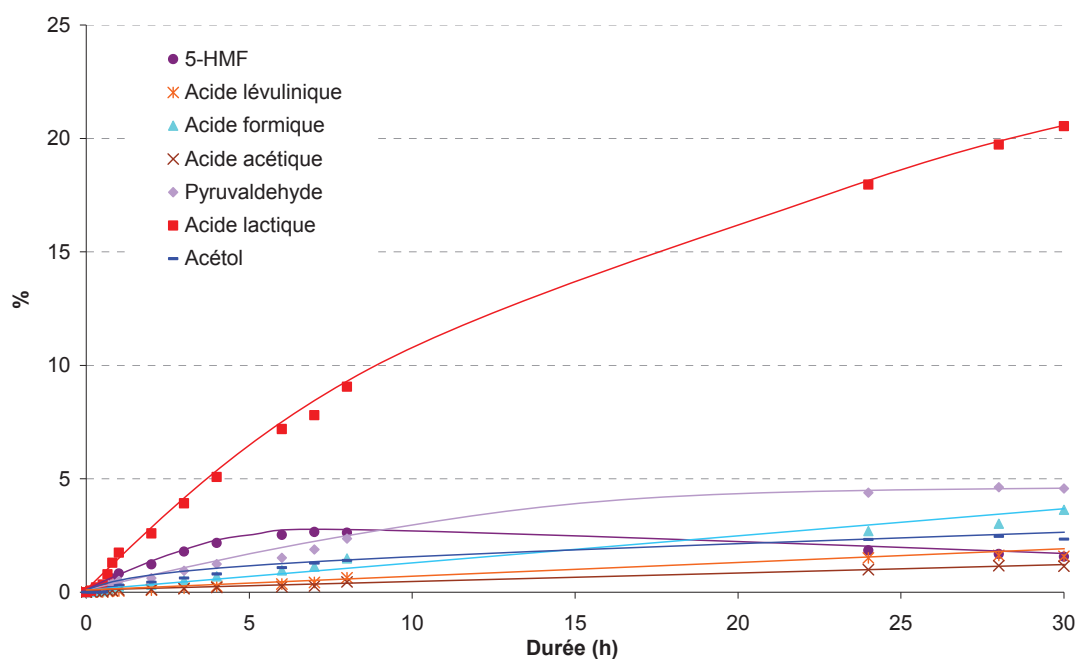
Figure 88 : Suivi cinétique de la conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur ZrW sous hélium



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g ZrW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

Si on observe maintenant la distribution de produits de réaction sur la Figure 89, on peut néanmoins constater que la présence de ZrW dans le milieu conduit sélectivement à la formation d'acide lactique, comme dans le cas du catalyseur AlW. Un rendement en acide lactique de 20.5% est obtenu en fin de réaction, ce qui est tout de même 10 pts de moins que le rendement en acide lactique obtenu en présence du catalyseur AlW. Cette différence de rendement pourrait s'expliquer à nouveau par une teneur en sites acides de Lewis moindre dans le cas du catalyseur ZrW, témoignant ainsi de la spécificité des sites acides de Lewis à produire sélectivement de l'acide lactique. Concernant les autres produits de conversion de la cellulose, on observe que le pyruvaldéhyde est présent à hauteur de 4.6% en fin de réaction, contre 2.7% en présence du catalyseur AlW, et l'acide formique à hauteur de 3.6%. L'acétol lui atteint 2.3% au bout de 30h de réaction. Les autres produits de conversion sont présents à des rendements aux alentours des 1-1.5%.

Figure 89 : Evolution au cours du temps des rendements des produits de conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur ZrW sous hélium



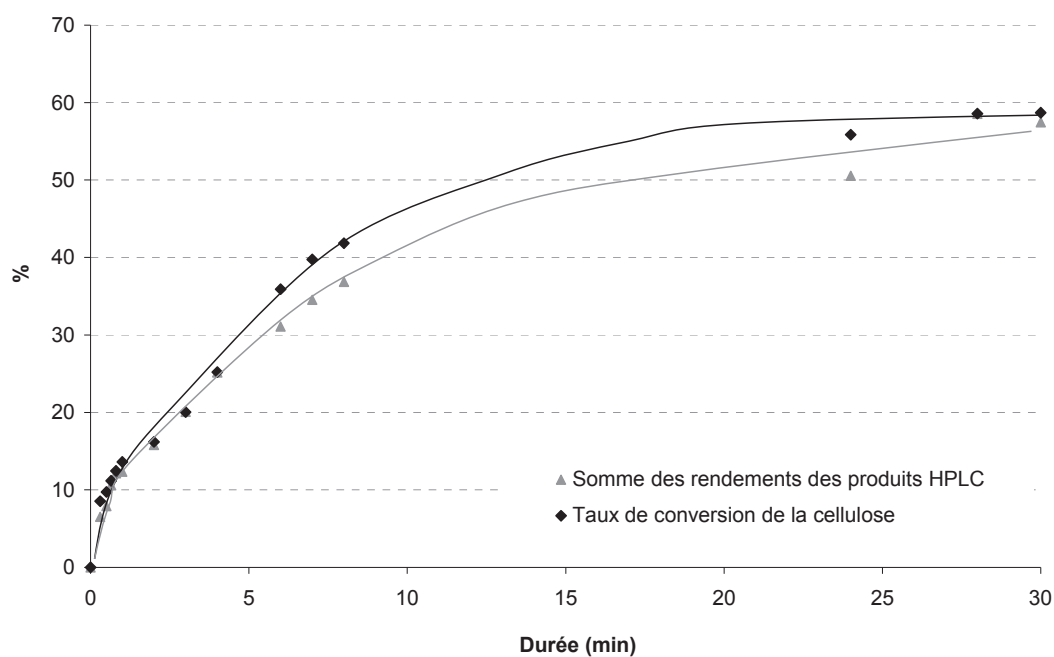
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g ZrW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa He, 190°C

- Suivi cinétique avec le catalyseur ZrW sous hydrogène

Sous hydrogène, la conversion de la cellulose en présence du catalyseur ZrW est très différente de la réaction sous hélium. On observe sur la Figure 90 que la vitesse de conversion de la cellulose est augmentée sous hydrogène, jusqu'à atteindre 59% au bout de

30 heures de réaction. Ainsi, une augmentation de la conversion de 16 pts est observée en se plaçant sous atmosphère d'hydrogène, puisque seulement 43% de la cellulose étaient convertis sous hélium en présence de ZrW. Cette tendance est aussi valable sur les propriétés catalytiques initiales; la présence d'hydrogène a augmenté la vitesse initiale de disparition de la cellulose : un taux de conversion de 10% est atteint dès 10 minutes de réaction sous hydrogène, contre 6.5% sous hélium (sans catalyseur, 7% de conversion à 30 minutes de réaction).

Figure 90 : Suivi cinétique de la conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur ZrW sous hydrogène



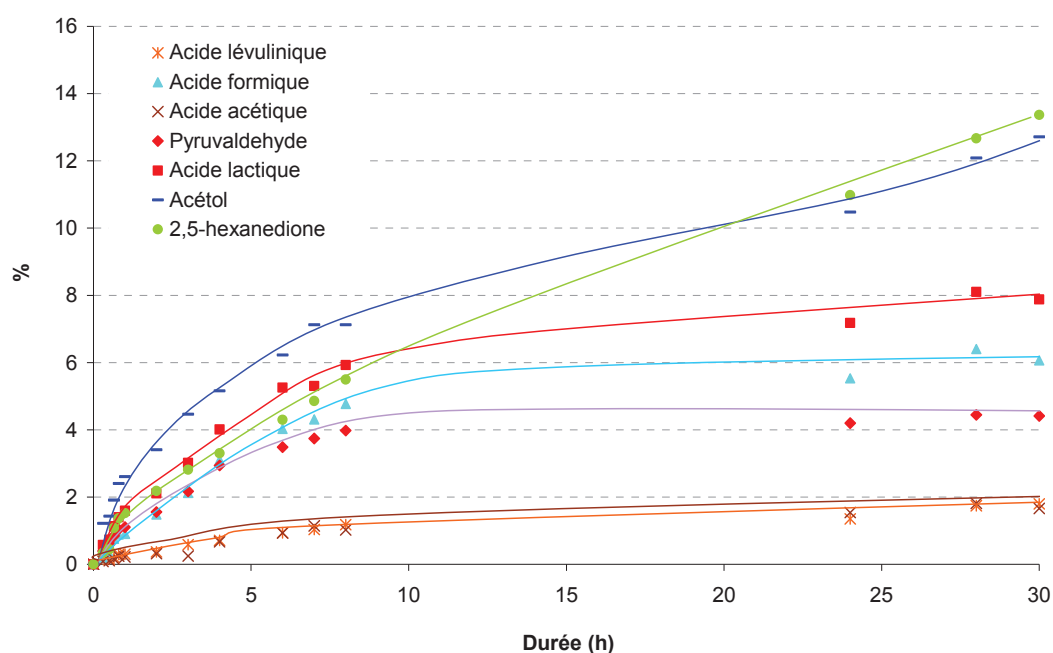
Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g ZrW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C

Concernant les produits de réaction, on peut constater sur la Figure 91 un changement significatif de sélectivité comparé à la réaction réalisée sous atmosphère d'hélium, qui conduisait sélectivement à un rendement de 20.5% d'acide lactique après 30 heures. Sous hydrogène, le catalyseur ZrW oriente la réaction vers les formations sélectives d'acétol (13%, après 30h) et de 2,5-hexanedione (13.5% après 30h). Ces produits apparaissent comme des produits primaires de la réaction. Un rendement plus modeste en acide lactique, de 7.9%, est atteint en fin de réaction ; soit inférieur de 12.6 pts au rendement obtenu sous hélium.



La présence du système ZrW/H<sub>2</sub> a donc un impact direct sur l'orientation de la sélectivité de la conversion de la cellulose. Le catalyseur ZrW aurait donc à la fois des propriétés catalytiques caractéristiques des acides de Lewis, mais aussi des propriétés particulières en présence d'hydrogène. Il est proposé que le système ZrW/H<sub>2</sub> rende possible des transferts d'hydrures dans le milieu réactionnel par coupure hétérolytique de l'hydrogène moléculaire.

Figure 91 : Evolution au cours du temps des rendements des produits majoritaires de conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur ZrW sous hydrogène

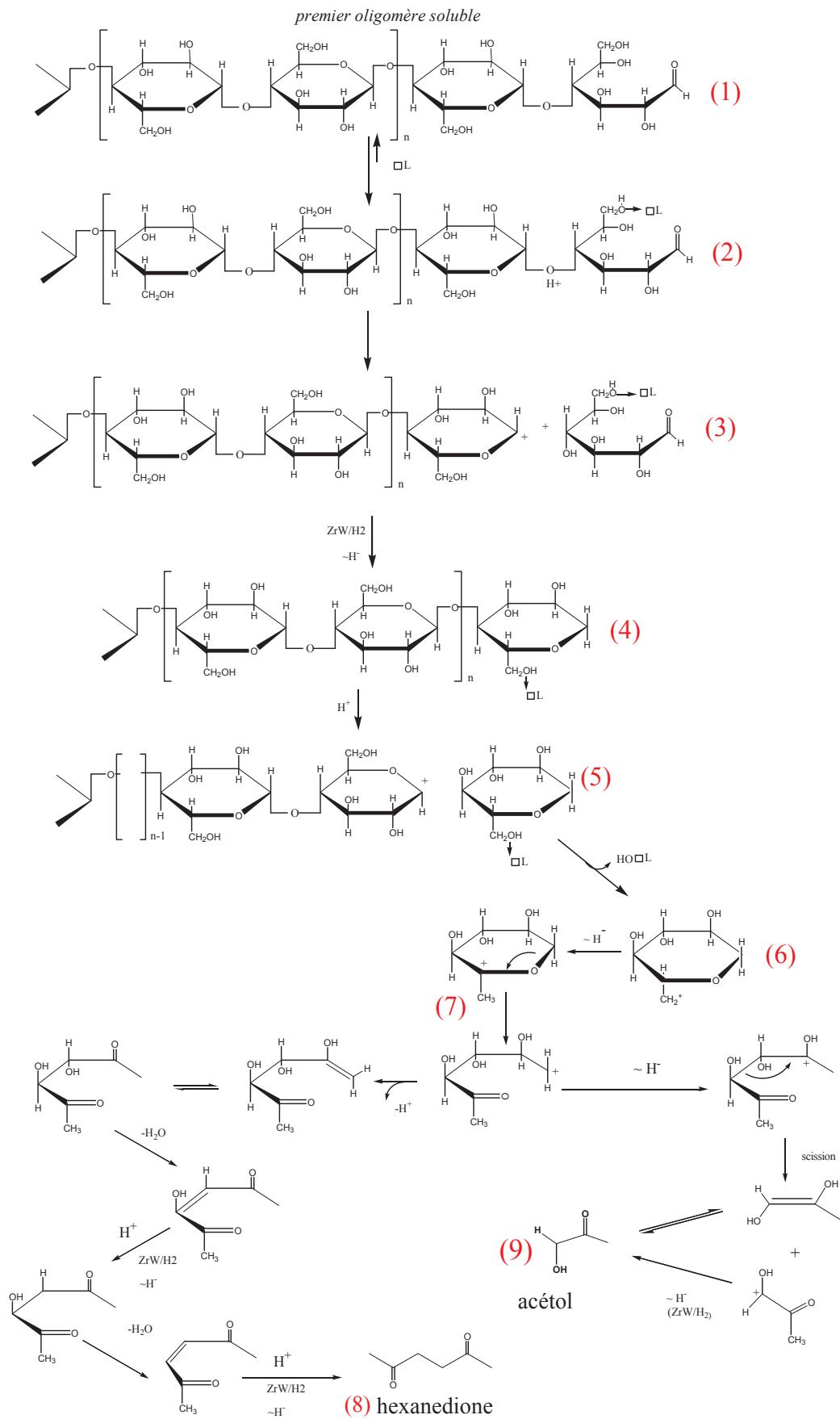


Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g ZrW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C

La Figure 92 propose un mécanisme réactionnel de formation de la 2,5-hexanedione et de l'acétol à partir de la cellulose en présence du système ZrW/H<sub>2</sub>. Comme vu précédemment (Figure 87), les premiers oligomères solubles sont générés par protolyse directe induite par les protons du milieu aqueux. L'unité glucose en fin de chaîne de ces oligomères solubles peut être présente sous sa forme ouverte, et interagir avec les sites acides de Lewis après protolyse de cette unité glucose (3) (cf Figure 87). En milieu aqueux, le carbocation de l'oligomère issu de cette protolyse (Figure 92 (3)) est réhydraté. Néanmoins, en présence du système ZrW/H<sub>2</sub>, un transfert d'hydrure peut aussi intervenir (espèce (4)). Ce cycle, moins hydroxylé, peut être libéré suite à une protolyse classique (espèce (5)).

Après protolyse, l'espèce (5) peut subir une déshydroxylation en présence de sites acides de Lewis, menant à la formation d'un carbocation primaire (intermédiaire (6)), qui peut se stabiliser par transfert d'hydrure intramoléculaire en carbocation tertiaire (intermédiaire (7)). L'intermédiaire (7) peut subir une  $\beta$ -scission, conduisant à l'ouverture du cycle. Ce carbocation peut se réarranger via un transfert d'hydrure et donner par  $\beta$ -scission l'acétol (espèce (9)). L'intermédiaire (7) peut aussi mener à la 2,5-hexanedione après des étapes de déprotonation, réarrangement, déshydratation, protonation et de transfert d'hydrure.

Figure 92 : Formation de 2,5-hexanedione et d'acétol à partir de la cellulose en présence du système ZrW/H<sub>2</sub>

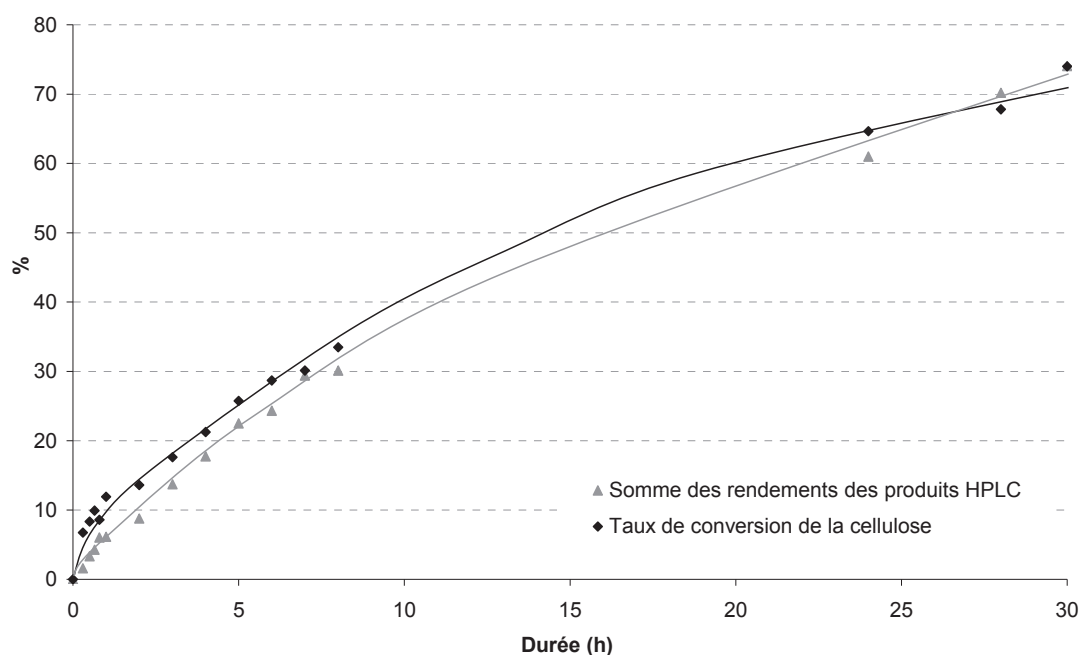


## II.4. Impact du catalyseur bifonctionnel métal/acide Pt/AlW

Le catalyseur métallique Pt/AlW avait conduit lors des tests batch de conversion de la cellulose à une forte sélectivité en propylène glycol et acétol.

La Figure 93 montre que le catalyseur Pt/AlW a un impact positif sur la conversion de la cellulose, avec un taux de conversion de 72% au bout de 30h, soit une augmentation de la conversion de 31 pts par rapport au test de conversion non catalytique. Par contre les propriétés catalytiques en terme de vitesse initiale de disparition de la cellulose ou de taux de conversion de celles-ci après 30h de réaction sont très proches de celles observées en présence de AlW non modifiée par du Pt mais utilisée sous atmosphère d'hydrogène.

Figure 93 : Cinétique de la conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur Pt/AlW sous hydrogène

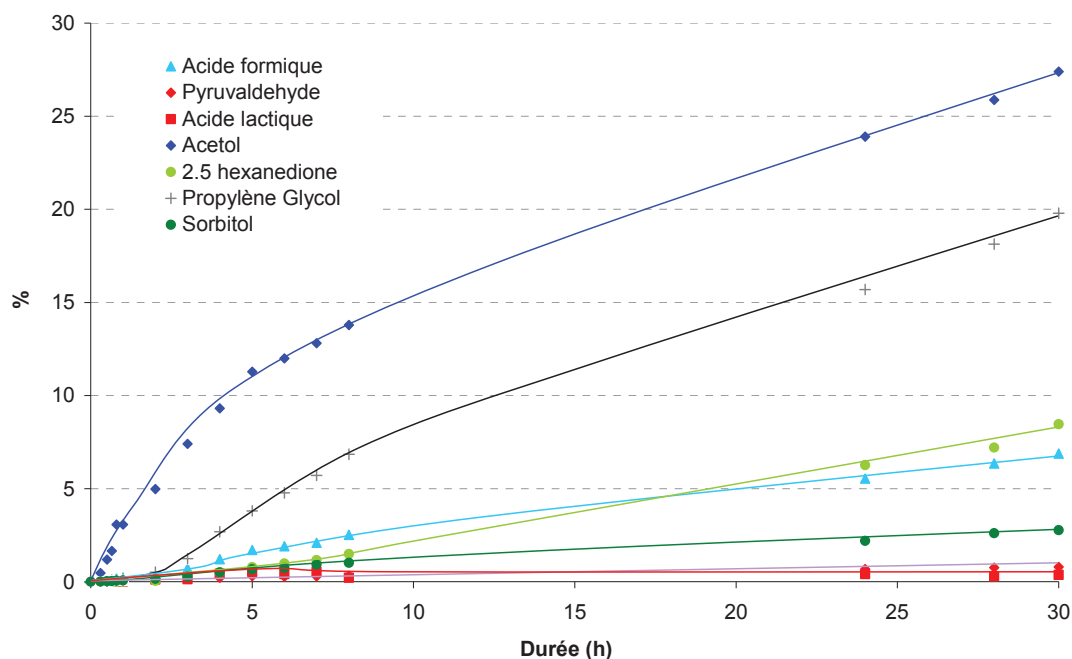


Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g Pt/AlW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C

De même, la proportion des OPS est nulle en présence du catalyseur métallique, notons que cette proportion était déjà très réduite en présence de AlW, alors qu'elle représente un rendement de 14% lors de test de conversion non catalytique de la cellulose. Cela signifie que 100% des produits de conversion sont donc identifiés par HPLC dans ces conditions, il n'y a donc pas de perte de carbone sous forme de polymères. La Figure 95 présente la distribution des principaux produits de conversion de la cellulose en présence du catalyseur

métallique. Les produits principaux de conversion sont l'acétol et le propylène glycol, à hauteur de 27.5% et 19.9%, ce qui représentent des sélectivités respectives de 38% et 28%, soit plus de 66% de sélectivité au global pour ces deux produits à 3 atomes de carbone potentiellement valorisables.

Figure 94 : Evolution au cours du temps des rendements des produits de conversion catalytique de la cellulose en présence du catalyseur ZrW sous hydrogène



Conditions expérimentales : autoclave, 2000 tr/min, 0.8 g cellulose, 0.34 g Pt/AIW, 65 ml H<sub>2</sub>O, 5 MPa H<sub>2</sub>, 190°C

La formation de l'acétol est majoritaire dès le début de la réaction (0.46% au bout de 20 minutes), alors que le propylène glycol se forme à hauteur de 0.06% au bout de 40 minutes de réaction. L'acétol apparaît nettement comme un produit primaire de la réaction et le propanediol comme un produit secondaire, vraisemblablement formé par hydrogénation de l'acétol. L'acide lactique et le pyruvaldéhyde quant à eux ne dépassent pas 0.8% de rendement au cours du test cinétique. On peut donc en déduire que le système H<sub>2</sub>/Pt/AIW conduit à une hydrogénation d'un des composés à 3 carbones, le pyruvaldéhyde et/ou l'acétol voire l'acide lactique (moins probable) en propylène glycol. On peut remarquer que le système ZrW/H<sub>2</sub> n'a pas permis la formation de propanediol dans ces conditions. Il est à noter aussi la formation non négligeable de 2,5-hexanedione dans le milieu, avec 8.5% de rendement au bout de 30h de réaction. Des mécanismes de transfert d'hydrure ont été invoqués pour tenter d'expliquer la formation de 2,5-hexanedione en présence du système

H<sub>2</sub>/ZrW, ces transferts d'hydrure restent vraisemblablement tout aussi rapides en présence du système H<sub>2</sub>/Pt/AlW mais on conçoit que les étapes d'hydrogénation des liaisons insaturées C=C ou C=O d'espèces intermédiaires doivent être rapides en présence de Pt métallique. (Figure 92).

## II.5. Bilan des tests cinétiques de conversion de la cellulose

Les suivis cinétiques de conversion de la cellulose réalisés en présence des différents systèmes catalytiques permettent d'élucider en partie les mécanismes réactionnels et d'évaluer les propriétés intrinsèques des catalyseurs.

La Figure 95 regroupe l'ensemble des courbes cinétiques de taux de conversion (1) et de rendements des principaux produits de réaction : acide lactique (2), acétol (3) et 2,5 hexanedione (4). Les vitesses initiales de disparition de la cellulose et de formation de l'acide lactique et de l'acétol sont aussi présentées.

En regardant l'allure globale des courbes de conversion, on peut remarquer que les solides les plus efficaces pour promouvoir la dépolymérisation/solubilisation de la cellulose (*conversion de la cellulose atteinte après 30h de réaction*) sont les acides de Lewis associés ou non au Pt: Pt/AlW, AlW et ZrW. Lorsque l'on considère les vitesses initiales de réaction, ce sont les catalyseurs ZrW/H<sub>2</sub>, Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> et Pt/AlW qui sont les plus efficaces. Un classement des catalyseurs selon leurs efficacités sur la vitesse initiale de conversion de la cellulose peut être établi :

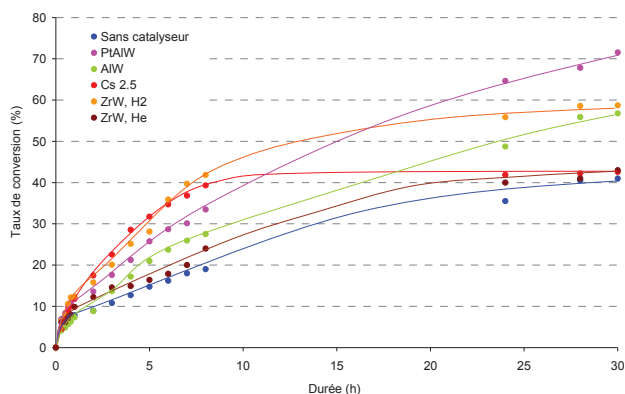


La conversion de la cellulose en conditions hydrothermales en présence des différents catalyseurs solides fait intervenir des étapes catalytiques homogènes et hétérogènes, rendant les interprétations complexes. Le sel de césium Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, comme évoqué auparavant est exclusivement un acide de Brønsted fort. Sa présence dans le milieu réactionnel est une source d'acidité protonique supplémentaire par rapport au milieu eau surchauffée en cas de lixiviation partielle. La dépolymérisation de la cellulose va donc être significativement accélérée, ce qui explique que la vitesse initiale de conversion de la

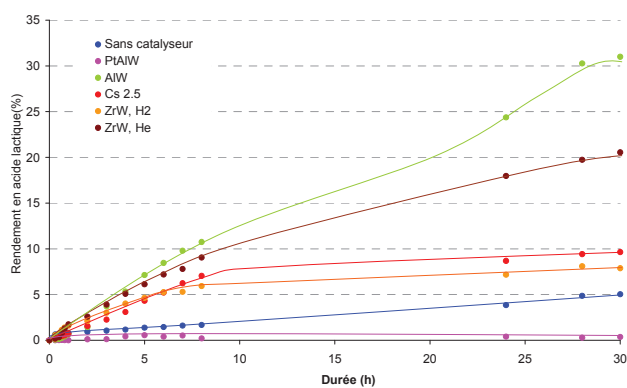
cellulose augmente de  $11 \cdot 10^{-6}$  mol/min sans catalyseur solide à  $17 \cdot 10^{-6}$  mol/min en présence du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

Figure 95 : Evolution des taux de conversion de la cellulose et des rendements en acide lactique, acétol et 2,5-hexanedione en présence des différents catalyseurs et vitesses initiales de réaction.

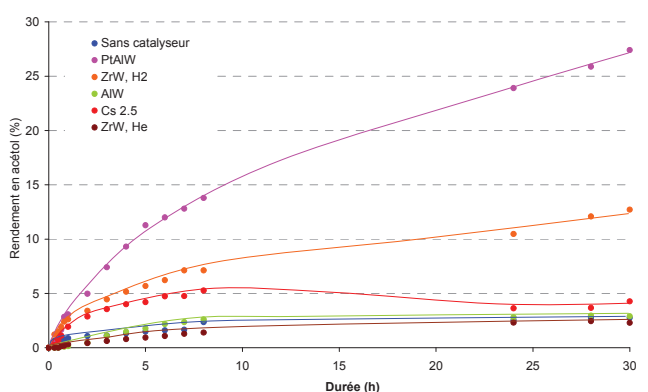
1) Taux de conversion de la cellulose



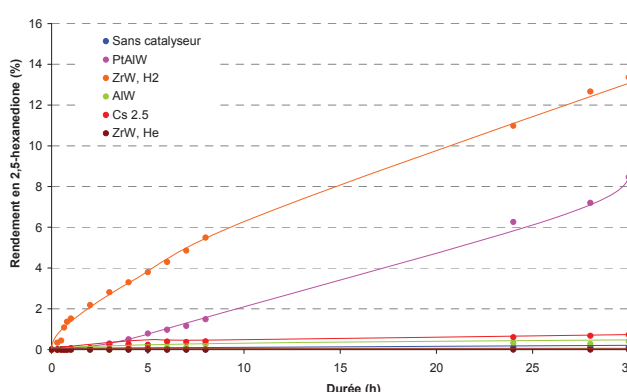
2) Rendements en acide lactique



3) Rendements en acétol



4) Rendements en 2,5-hexanedione



Vitesse initiale de disparition de la cellulose ( $10^{-6}$  mol/min)

Sans catalyseur	9.4
Pt/AIW	12.0
AIW	7.0
ZrW, He	8.7
ZrW, H <sub>2</sub>	13.0
$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	11.0

Concernant la nature des produits majoritaires de conversion de la cellulose (acide lactique, acétol et 2,5-hexanedione), la présence du catalyseur  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  conduit à une légère augmentation de la teneur en acide lactique avec 9.7% de rendement contre 5% lors de la conversion non catalytique seulement après 30h de réaction. Cette augmentation de la teneur en acide lactique peut être attribuée à une des conditions réactionnelles plus sévères

en terme d'acidité protonique globale du milieu liquide qui associe un acide fort dissocié dans l'eau ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  lixivié) et le milieu eau-subcritique qui génère une concentration suffisante en ions hydroxonium due à l'autoprotolyse de l'eau, connu pour être actif dans la transformation du glucose en acide lactique. L'hétéropolyacide dissocié dans le milieu, a une action logique sur la vitesse initiale de réaction. Il n'apporte pas de sites catalytiques différents par nature de ceux du milieu eau-subcritique : logiquement, la nature des produits de conversion reste inchangée.

Le catalyseur AIW présente une vitesse initiale de conversion de la cellulose inférieure à celle obtenue sans catalyseur dans le milieu réactionnel, alors qu'il fait parti des catalyseurs qui augmente le plus la conversion de la cellulose en fin de réaction. De plus, une sélectivité importante en acide lactique, de 55%, est obtenue en présence de ce catalyseur. De toute évidence, le catalyseur acide de Lewis AIW a une action différente du catalyseur acide de Brønsted  $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . D'une façon surprenante, sa présence dans le milieu limite dans les premières minutes (60min) de réaction, la formation de produits détectables par HPLC issus de la dépolymérisation de la cellulose (Figure 84). Il semblerait que les sites de Lewis présents en surface du solide, puissent coordonner les premiers oligosaccharides solubilisés, les préservant ainsi des transformations chimiques promues par les protons issus de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui pourrait expliquer aussi les très faibles (voire nulles) vitesses initiale de formations de ces produits détectés par HPLC en présence de AIW ou de ZrW (Figure 87).

Les espèces solubilisées, adsorbées sur les sites acides de Lewis superficiels, semblent avoir des durées de vie suffisamment longues pour subir des réactions de réarrangement conduisant sélectivement la formation de l'acide lactique dans le milieu réactionnel. Ainsi, ce mécanisme de transformation des premiers oligosaccharides issus de la dépolymérisation de la cellulose à la surface d'un acide de Lewis solide pour former des molécules différentes des OPS majoritaires en absence de l'acide de Lewis solide peut être à l'origine du déplacement de l'équilibre global de la dépolymérisation/solubilisation de la cellulose. Ceci pourrait expliquer l'augmentation significative de la conversion de la cellulose atteinte en fin de réaction ayant bien entendu à l'esprit que l'étape limitante reste la formation des premiers



oligosaccharides solubles. Le catalyseur ZrW sous hélium se rapproche du comportement catalytique de AlW que l'on vient de décrire.

Les catalyseurs les plus efficaces en terme de vitesse initiale de conversion de la cellulose avant le catalyseur  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  sont les catalyseurs Pt/AlW et ZrW sous hydrogène. Ces catalyseurs font intervenir plusieurs étapes élémentaires dans le processus global: la formation de complexes en surface des sites acides de Lewis ainsi que des étapes de transfert d'hydrures et d'hydrogénation grâce au système  $H_2$ /catalyseur (ZrW ou Pt). Ces derniers mécanismes sont d'ailleurs sans doute à l'origine de l'augmentation de la vitesse initiale de conversion de la cellulose, étant donné qu'une acidité de Lewis dans le milieu a tendance à diminuer la vitesse initiale de conversion de la cellulose (cf AlW).

Le catalyseur ZrW sous hydrogène conduit à la formation sélective d'acétol et de 2,5-hexanedione. Ces transformations qui impliquent vraisemblablement une succession d'étapes de déshydroxylation, de transfert d'hydrure et de protonation des espèces solubilisées semblent se faire très rapidement à la surface du catalyseur (mécanisme plus rapide que celui avec les sites acides de Lewis de l'AlW), étant donné que la vitesse initiale de conversion de la cellulose est largement augmentée. Le catalyseur Pt/AlW mène aux mêmes produits acétol et 2,5-hexanedione avec en plus la présence de 19.8% de propylène glycol, produit d'hydrogénation probable de l'acétol grâce au système  $H_2$ /Pt.

### **III. CONCLUSION : PROPOSITION DE MECANISMES REACTIONNELS DE CONVERSION DE LA CELLULOSE EN MOLECULES VALORISABLES**

L'ensemble des tests cinétiques réalisés a permis de proposer les mécanismes réactionnels de conversion de la cellulose en présence des différents catalyseurs étudiés :

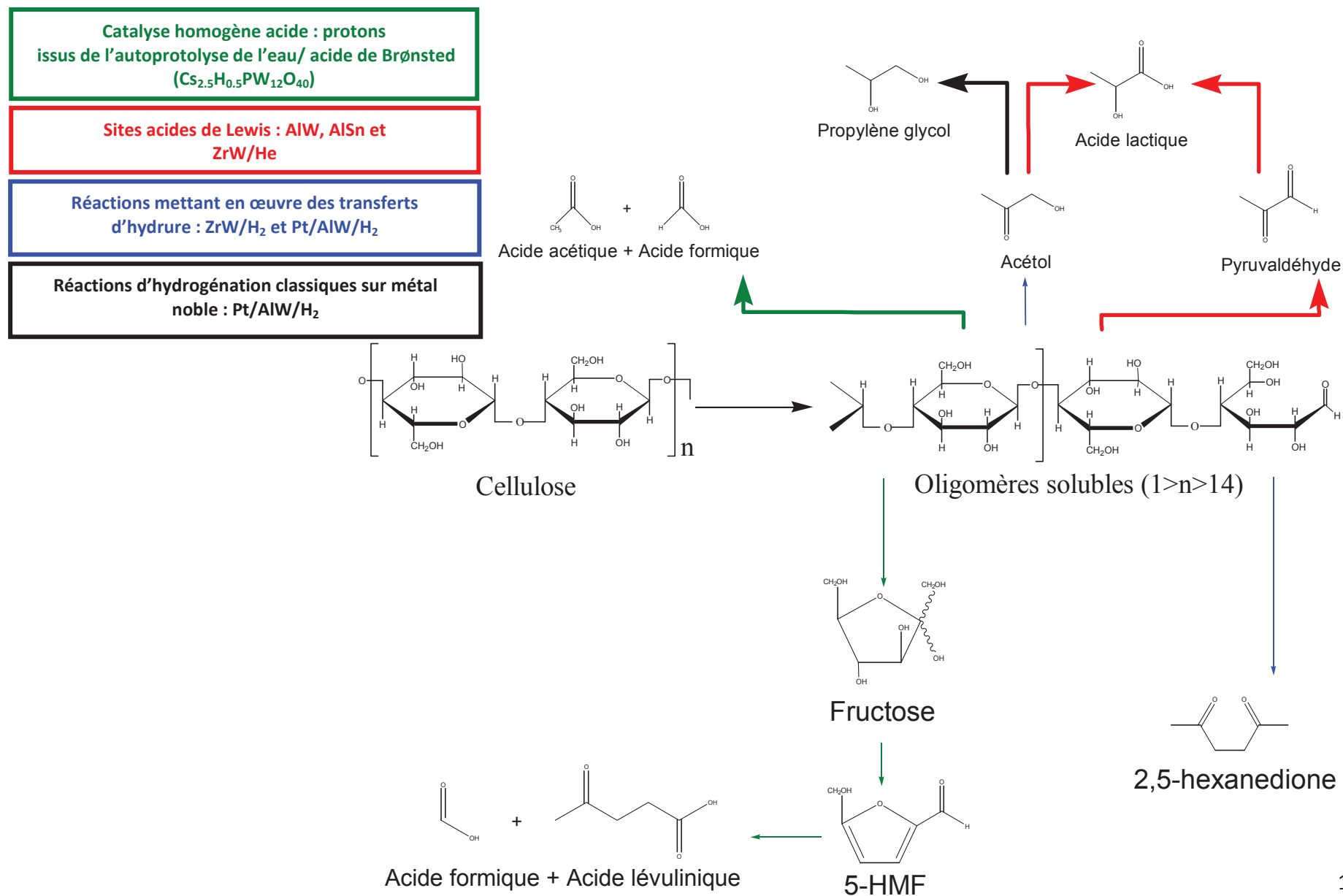
- 1) La dépolymérisation de la cellulose est initiée par les protons générés in situ par l'autoprotolyse de l'eau. Une température minimale de 190°C est requise pour obtenir un taux de solubilisation de la cellulose significatif de 32% après 24 heures. Il s'agit déjà d'un processus de catalyse protonique homogène. Il s'agit de l'étape limitante de la transformation.

- 2) Tous les produits de conversion de la cellulose identifiés sont également obtenus en conditions non catalytiques (acide lactique, acétol, 2,5-hexanedione), montrant que l'ajout d'un catalyseur hétérogène a pour principal effet d'orienter sélectivement la réaction de conversion de la cellulose vers un de ces produits potentiellement valorisables.
- 3) En présence d'un solide acide de Brønsted, la conversion de la cellulose n'est pas augmentée après 24h de réaction, et aucune sélectivité particulière n'est observée. De plus, l'ajout d'un solide acide de Brønsted ne permet pas de limiter la formation des OPS dans le milieu réactionnel. Cela montre donc que l'ajout d'une acidité de Brønsted dans le milieu via le catalyseur solide, en complément des protons générés in situ dans le milieu eau surchauffé, n'a pour effet qu'une augmentation de la vitesse initiale de la dépolymérisation de la cellulose.
- 4) L'ajout du solide acide de Lewis AlW (100% Lewis) dans le milieu réactionnel a pour effet d'augmenter significativement la conversion de la cellulose et d'orienter sélectivement la réaction vers la formation d'acide lactique. Il a été proposé que la formation sélective d'acide lactique soit la conséquence d'une coordination entre un site acide de Lewis et les fonctions hydroxyles/carbonyles des premiers oligosaccharides solubilisés à partir de la cellulose. L'action des sites acides de Lewis peut se faire à plusieurs niveaux : directement sur les oligosaccharides, ou encore sur tous les intermédiaires clé de conversion de la cellulose en condition hydrothermale (Figure 87). Ainsi, la coordination des espèces solubilisées aux sites de Lewis semble être à l'origine du déplacement de l'équilibre de dépolymérisation de la cellulose promue par les protons générés dans le milieu eau surchauffée.
- 5) En présence du catalyseur ZrW ayant majoritairement une acidité de Lewis (78% Lewis), l'atmosphère de la réaction s'est révélée avoir un impact crucial sur la sélectivité de la conversion de la cellulose. Sous hélium, le catalyseur ZrW se comporte comme le catalyseur AlW sur la conversion de la cellulose, avec une sélectivité marquée en acide lactique (Figure 87). En revanche, sous atmosphère d'hydrogène, le catalyseur ZrW oriente sélectivement la conversion de la cellulose en 2,5-hexanedione et acétol. Il semblerait donc que le système ZrW/H<sub>2</sub> rende possible des étapes de transfert d'hydrures. En effet, l'acétol

et la 2,5-hexanedione pourraient être issues d'une succession d'étapes élémentaires : abstraction de groupes hydroxyles par le site de Lewis et création d'ion carbénium,  $\beta$  scission conduisant aux produits en  $C_3$  ou transfert d'hydrures rapide entre le carbocation et l'hydrogène via sa scission hétérolytique sur les sites de Lewis de ZrW conduisant in fine à la 2,5-hexanedione (Figure 92). Le devenir des molécules en  $C_3$  dépendra de la vitesse des transferts d'hydrures qui limitera le temps de séjour des carbocations en surface du catalyseur, en évitant leur évolution vers les produits finaux, les acides carboxyliques.

6) L'ajout d'une phase métallique sur un support acide de Lewis a pour effet de fortement augmenter la conversion de la cellulose en faveur de la formation d'acétol et de propylène glycol. Dans ce cas là, la fonction hydrogénante du platine semble être à l'origine de la formation de l'acétol et du propylène glycol, produits vraisemblablement par hydrogénation de l'acétol.

Figure 96 : Schéma proposé de conversion de la cellulose en molécules plateformes par catalyse hétérogène



#### IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Aida, T. M.; Sato, Y.; Watanabe, M.; Tajima, K.; Nonaka, T.; Hattori, H.; Arai, K. *J. Supercrit. Fluids* 40 (2007) 381-388.
- [2] Möller, M.; Nilges, P.; Harnisch, F.; Schröder, U. *ChemSusChem* 4 (2011) 566-579.
- [3] Garrote, G.; Falqué, E.; Domínguez, H.; Parajó, J. C. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1951-1957.
- [4] Sevilla, M.; Fuertes, A. B. *Carbon* 47 (2009) 2281-2289.
- [5] Román-Leshkov, Y.; Moliner, M.; Labinger, J. A.; Davis, M. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 8954-8957.
- [6] Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. *Science* 316 (2007) 1597-1600.
- [7] Hu, S.; Zhang, Z.; Song, J.; Zhou, Y.; Han, B. *Green Chem.* 11 (2009) 1746-1749

## *CONCLUSION GÉNÉRALE*

L'objectif général de ce travail a consisté à étudier la transformation de la cellulose par catalyse hétérogène en conditions hydrothermales. Les données issues de la littérature ont mis en évidence les verrous majeurs de la transformation de la cellulose en molécules valorisables en milieu aqueux. Son insolubilité dans de nombreux solvants conventionnels et sa structure semi-cristalline très résistante font de sa conversion par catalyse hétérogène un véritable défi.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la conversion non catalytique de la cellulose, en étudiant l'influence de la sévérité des conditions opératoires (température et durée de réaction) et de la nature cristalline du réactif. Cette étude a mis en évidence la nécessité du milieu aqueux pour la conversion de la cellulose. A 190°C et en absence d'ajout de catalyseur, une conversion partielle de la cellulose (32%, 24h) est observée, celle-ci est initiée par des protons générés in situ par l'autoprotolyse de l'eau (catalyse acide homogène). De plus, la cellulose se modifie en milieu aqueux, avec la formation d'agrégats de particules de cellulose, responsable du palier de conversion atteint après 100h de réaction. Cette agrégation peut être minimisée en travaillant à partir de cellulose moins cristalline. Ce volet a permis de mettre en place des méthodes analytiques pour identifier et quantifier au mieux les produits de conversion hydrothermale de la cellulose. Ainsi, une large gamme de produits de conversion a été identifiée, révélant la formation d'un milieu beaucoup plus complexe que celui cité dans la littérature disponible au début de ce travail.

L'apport d'une catalyse hétérogène sur la conversion de la cellulose est décrit dans la littérature comme ayant un impact positif sur la conversion de la cellulose (travaux précurseurs de 2006). Dans ce travail, nous avons étudié différentes familles de catalyseurs hétérogènes (Lewis vs Brønsted) et/ou bifonctionnels métal/acide.

La présence d'un catalyseur solide ayant majoritairement une acidité de Brønsted s'est révélée avoir peu d'impact sur la conversion de la cellulose, avec un taux de conversion qui reste inchangé par rapport à celui obtenu en conditions non catalytiques. Néanmoins, un changement de distribution de produits de conversion a été observé, avec une formation accrue des oligomères et polymères solubles dans le milieu réactionnel, sans sélectivité marquée envers un produit valorisable.

En revanche, la présence d'un catalyseur solide ayant une acidité de Lewis prononcée a une forte influence sur la conversion de la cellulose. Cela permet non seulement d'augmenter significativement le taux de conversion de la cellulose, mais aussi de former sélectivement de l'acide lactique.

L'apport d'une phase métallique a ensuite été étudié, en utilisant des supports conventionnels et des supports d'acidité forte Lewis ou Brønsted. Quel que soit le support, l'ajout d'une phase métallique conduit à une augmentation de la conversion de la cellulose, phénomène très marqué sur les solides acides de Lewis. Les catalyseurs bifonctionnels Pt/acides de Lewis se sont révélés ainsi particulièrement performants, avec la formation très sélective d'acétol et de propylène glycol.

Ces catalyseurs, en particulier Pt/AIW, et ces produits de conversion étant relativement nouveaux dans le domaine de la conversion hydrothermale de la cellulose, des études cinétiques ont été réalisées dans le but d'émettre des hypothèses sur les mécanismes réactionnels de conversion de la cellulose. De manière générale, les performances remarquables des catalyseurs acides de Lewis et Pt/acides de Lewis ne s'observent qu'à une température proche de 190°C, en coopération avec les ions hydroxonium issus de l'autoprotolyse de l'eau. Cela a donc donné une indication majeure sur le mode d'action des catalyseurs hétérogènes, qui n'interviennent que sur les premiers oligosaccharides solubles générés par les protons du milieu aqueux, et qui sont donc inefficaces pour dépolymériser la cellulose à des températures plus modérées. La présence de sites acides de Lewis issus des solides acides peut interagir avec les fonctions hydroxyles de ces oligosaccharides pour activer leur transformation. Des mécanismes de catalyse acide hétérogène classique faisant intervenir des étapes de déshydroxylation, de  $\beta$ -scission et de transfert d'hydrure peuvent rendre compte de la formation sélective de l'acide lactique. L'ajout d'une fonction hydrogénante métallique pouvant aussi promouvoir des transferts d'hydrures intermoléculaires semble être à l'origine de la formation préférentielle de l'acétol, du propylène glycol et de la 2,5-hexanedione dans le milieu réactionnel. L'apport d'une catalyse hétérogène monofonctionnelle (acidité de Lewis) ou bifonctionnelle (Pt/acidité de Lewis) s'est révélé très bénéfique sur la conversion de la cellulose, avec des taux de conversion atteignant 70% et des sélectivités élevées en molécules valorisables (acide lactique, acétol et propylène glycol).

Ce travail de thèse a permis de mettre en exergue les paramètres influents sur la conversion hydrothermale de la cellulose, notamment la participation du milieu aqueux comme initiateur de la dépolymérisation de la cellulose. Nous avons mis en évidence un mécanisme réactionnel complexe, les produits primaires de la conversion de la cellulose étant particulièrement réactifs.



## LISTE DES PUBLICATIONS ET BREVETS

### 1) Publications

- Jollet, V., Chambon, F., Rataboul, F., Cabiach, A., Pinel, C., Guillon, E. Essayem, N. « Non-catalyzed and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose ». *Green Chemistry*, 2009, 11, 2052-2060.
- Jollet, V., Chambon, F., Rataboul, F., Cabiach, A., Pinel, C., Guillon, E. Essayem, N. « Non-catalyzed and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose ». *Topics in Catalysis*, 2010, 53, 1254-1257.
- Chambon, F., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E., Essayem, N. « Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids : remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce lactic acid ». *Applied Catalysis B*, 2011, 105, 171-181.
- Cabiach, A., Guillon, E., Chambon, F., Pinel, C., Rataboul, F., Essayem, N. « Cellulose reactivity and glycosidic bond cleavage in aqueous phase by catalytic and non catalytic transformation ». *Applied Catalysis A: General*, 2011; 402, 1-10.

### 2) Communications orales

- Chambon, F., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E., Essayem, N. « Non-catalyzed and catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: Evidences of cooperative effects between metal-acid solid catalysts and water auto-protolysis ». 239<sup>th</sup> ACS national meeting 2010, San Francisco (Etats Unis), 21-25 mars 2011.
- Essayem, N., Chambon, F., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E. « Cellulose hydrothermal conversion promoted by heterogeneous Brønsted and Lewis acids: Remarkable efficiency of solid Lewis acids to produce valuable molecules ». International Conference catalysis for renewable sources: fuels, energy, chemicals St. Petersburg (Russie), 28 juin-2 juillet 2010.
- Chambon, F., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E., Essayem, N. « Conversion hydrothermale catalytique et non catalytique de la cellulose : identification des paramètres influents ». 14<sup>ème</sup> journée scientifique du GLGS (groupe lyonnais des glycosciences), Lyon, 25 novembre 2010.

### 3) Brevets déposés

- Chambon, F., Essayem, N., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E. Procédé de transformation de biomasse lignocellulosique ou de cellulose par des acides solides de Lewis à base de tungstène. FR10/00.573
- Chambon, F., Essayem, N., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E. Procédé de transformation de biomasse lignocellulosique ou de cellulose par des acides solides de Lewis à base de tungstène et d'un métal choisi dans les groupes 8 A 11. FR10/03.180
- Chambon, F., Essayem, N., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E. Procédé de transformation de biomasse lignocellulosique ou de cellulose par des acides solides de Lewis non zéolithique stables à base d'étain ou d'antimoine seul ou en mélange. FR 10/05.025
- Chambon, F., Essayem, N., Rataboul, F., Pinel, C., Cabiach, A., Guillon, E. Procédé de transformation de biomasse lignocellulosique ou de cellulose par des catalyseurs à base d'oxyde d'étain et/ou d'oxyde d'antimoine et d'un métal choisi dans les groupes 8 à 11. FR 10/05.023